

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-180410

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl. G01N 27/416  
G01N 27/419  
G01N 27/409

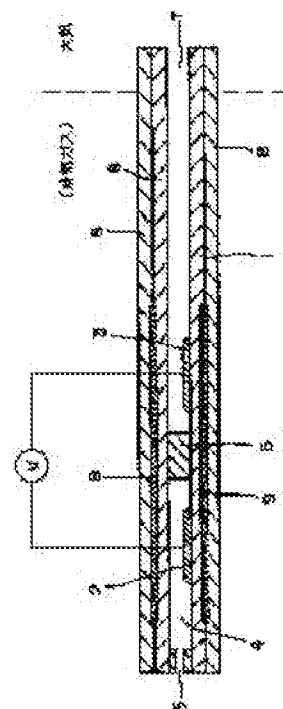
(21)Application number : 10-351477 (71)Applicant : RIKEN CORP  
(22)Date of filing : 10.12.1998 (72)Inventor : KUNIMOTO AKIRA  
HASEI SEIJI  
ONO TAKASHI

## (54) LAMINATION-TYPE CERAMIC GAS SENSOR

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the release, crack, warping, or the like between substrates in sintering and to ensure the high reliability of a sensor by continuously integrating a heater for heating a gas sensor at both sides of an internal empty chamber.

SOLUTION: A gas sensor is used to detect the voltage between a detection electrode 2 and a reference electrode 3 that are mounted to one surface of a solid electrolyte substrate 1 and to measure gas concentration according to the voltage level. The detection electrode 2 is installed in an internal empty chamber 4 that is surrounded by a ceramic body. The internal empty chamber 4 is provided with a gas introduction port 5 for allowing a gas to be inspected to disperse and flow in from a measurement atmosphere. The reference electrode 3 is an atmosphere reference electrode that is separated from the internal empty chamber 4 by a partition wall 6 and is arranged in duct 7 leading to the atmosphere. Heater substrates 8 are directly joined so that the internal empty chamber 4 and the duct 7 are held between. A heater 9 for heating the gas sensor is buried in each heater substrate 8 and is shielded from atmospheric gas and is integrated continuously at both the sides of the internal empty ch



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-180410  
(P2000-180410A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 1 N 27/418		G 0 1 N 27/46	3 7 1 G 2 G 0 0 4
27/419			3 2 7 A
27/409			3 3 1
		27/58	B

審査請求 有 請求項の数7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-351477

(22) 出願日 平成10年12月16日 (1998. 12. 16)

(71) 出願人 000139023

株式会社リケン  
東京都千代田区九段北1丁目13番5号

(72) 発明者 国元 晃

埼玉県熊谷市末広4丁目14番1号 株式会  
社リケン熊谷事業所内

(72) 発明者 長谷井 政治

埼玉県熊谷市末広4丁目14番1号 株式会  
社リケン熊谷事業所内

(74) 代理人 100070518

弁理士 桑原 英明

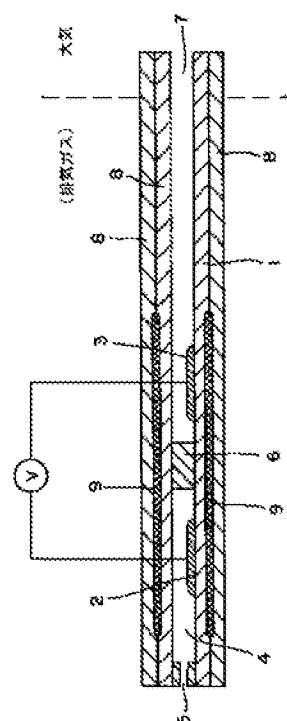
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層型セラミックガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 セラミックセンサ内の温度の不均一を解消させかつヒーターの反りや剥離を防止させる。

【解決手段】 埋め込みヒーター (9、9) を内部空室 (4) の対向面側に配置し、対のヒーター (9、9) が内部空室 (4) を介して対向する構成とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一対の電極がジルコニア固体電解質板上に設けられ、該電極の少なくとも一方の電極が前記ジルコニア固体電解質板を含むセラミック体により形成された被検ガス雰囲気に通ずるガス導入口を有する内部空間に設置され、該電極間の電位差あるいは該電極間に流れる電流の大きさにより被検ガス濃度を測定するガスセンサにおいて、当該ガスセンサを加熱する埋め込みヒーターが前記内部空間の両側に連続的に一体形成されていることを特徴とする積層型セラミックガスセンサ。

【請求項2】 前項記載の電極のうち一方が酸素および被検ガスに同時に活性を持つ検知電極であり、また該電極の他方の電極が酸素のみに活性であるか、あるいは大気に通ずるダクト中に形成された参照電極である構造のガスセンサである請求項1に記載の積層型セラミックガスセンサ。

【請求項3】 前項記載の被検ガスが、化学式で $\text{NO}_x$ で示される窒素酸化物である請求項1乃至2に記載の積層型セラミックガスセンサ。

【請求項4】 少なくとも一対の電極がジルコニア固体電解質板上に設けられ、該電極の少なくとも一方の電極が前記ジルコニア固体電解質板を含むセラミック体により形成された被検ガス雰囲気に通ずるガス導入口を有する内部空間に設置され、更に同一あるいは別のジルコニア固体電解質板上に設けられた電気化学的な酸素ポンプ電極が前記内部空間あるいはガス連通口によりつながる別の内部空間に設置され、当該酸素ポンプ電極の一方が大気に通ずるダクト内に形成された構造において、当該ガスセンサを加熱する埋め込みヒーターが前記ダクトを一体形成するようにダクト層を挟んで内部空間の両側に連続的に一体具備されていることを特徴とする請求項3に記載の積層型セラミックガスセンサ。

【請求項5】 前項記載の酸素ポンプ電極の一方が設置されている大気に通ずるダクト内に、被検ガスである $\text{NO}_x$ を $\text{NO}$ 、あるいは $\text{NO}_2$ の単組成ガスに電気化学的に変換するための $\text{NO}_x$ 変換用酸素ポンプを設けた構造であって、当該ガスセンサを加熱する埋め込みヒーターが前記ダクトを一体形成するようにダクト層を挟んで内部空間の両側に連続的に一体具備されていることを特徴とする請求項4に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項6】 前記記載の一面にあるヒーター加熱部が他面にあるヒーター加熱部とが前記記載の内部空間の面を挟んで非対称に配置され、それぞれ最も近接する電極部をそれぞれ独立に加熱制御することを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の積層型セラミックガスセンサ。

【請求項7】 前記記載のヒーターがジルコニア基板間に埋め込まれた印刷型ヒーターであり、当該印刷ヒーターとジルコニア基板間にアルミナ絶縁膜を介して一体焼

結接された請求項1乃至6の何れかに記載の積層型セラミックガスセンサ。

【請求項8】 前記記載のヒーターがジルコニア基板間に埋め込まれた印刷型ヒーターであり、当該印刷ヒーターとジルコニア基板間に多孔質アルミナ絶縁膜と緻密質アルミナ層を順次介して一体焼結接合された請求項7に記載の積層型セラミックガスセンサ。

【請求項9】 前記記載のヒーターが電気的に高絶縁性のセラミック基板間に埋め込まれた印刷型ヒーターであり、当該高絶縁性基板とセンサ電極部が設置されているジルコニア固体電解質板とが一体焼結接合された請求項1乃至6の何れかに記載の積層型セラミックガスセンサ。

【請求項10】 前記記載のセンサ基板とヒーター基板とが一体に焼結されている積層型セラミックセンサにおいて、該ヒーターを埋め込んでいるセラミック基板の外側面に負電位に設定された金属集電体を固定具備した構成を特徴とする請求項1乃至9の何れかに記載の積層型セラミックガスセンサ。

【請求項11】 少なくとも一対以上の印刷型熱電対を前記記載の電極近傍に、あるいは該電極自体が該電極近傍の電極リード部と兼用して形成された電極の温度検出用熱電対を併設し、当該熱電対起電力を用いて電極部温度を制御することを特徴とする請求項1乃至10の何れかに記載の積層型セラミックガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は雰囲気中のガス、特に車などの燃焼排気ガス中の $\text{NO}_x$ 、 $\text{HC}$ 、 $\text{SO}_x$ 等のガス濃度を検出するセラミックガスセンサに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、自動車排気ガス中に直接挿入して連続検知が行える全固体型 $\text{NO}_x$ センサや $\text{HC}$ センサが注目を集め、幾つかの研究結果が報告されている。特開平4-142455号公報では、イオン伝導体に検知電極と参照電極を設置し、被検ガス中で電極間の起電力を測定する混成電位型 $\text{NO}_x$ センサが提案されている。このセンサでは、 $\text{NO}$ や $\text{NO}_2$ に対して感度を示すものの、 $\text{NO}$ と $\text{NO}_2$ に対する感度極性が相反するために、 $\text{NO}$ と $\text{NO}_2$ が共存する被検ガスにおいてはお互いの出力がキャンセルしあい、 $\text{NO}$ と $\text{NO}_2$ が共存する場合はそれらを個々に正確に検出することはできない。また、 $\text{NO}$ 感度が $\text{NO}_2$ 感度に比して小さく、 $\text{NO}$ 検知時には出力が小さい欠点がある。このために、このままのセンサ構成では総 $\text{NO}_x$ 検知ができない。

【0003】 この総 $\text{NO}_x$ 検知の問題に対しては、その対策として本発明者らはジルコニア固体電解質間に測定ガス雰囲気に通ずる内部空間を設け、 $\text{NO}_x$ 中の $\text{NO}$ あるいは $\text{NO}_2$ をどちらか一方に単ガス化して検知する

総NOxセンサを提案した(特願平8-85419号明細書、特願平8-165105号明細書)。これはグリーンシートを積層焼結してジルコニア固体電解質内に一室あるいは二室以上の圧室を形成し、少なくとも一室内で電気化学的酸素ポンプによりNOに還元、あるいはNO<sub>2</sub>に酸化させ、その単ガス化されたNOxを検知する方式の積層型セラミックガスセンサである。さらに、本積層センサにおいて電気化学的酸素ポンプにNOx活性を付与したNOx変換ポンプを提案し(特願平9-329637号明細書)、これにより、NOx変換能は大幅に改善された。

【0004】一方、これとは別にこのようなグリーンシートを用いた積層型セラミックセンサに適した、印刷型埋め込み熱電対を提案してある。例えば、特願平9-286234号明細書にて提案されたようにPt-Rh系印刷熱電対の負脚をPt電極に直接接合することにより電極自体の温度を精度よく検出することができる。

【0005】しかしながら、従来用いていた加熱手段、すなわちヒーターとそれを埋め込んだヒーター基板は固体電解質センサの片面にのみ設けられたものでしかなかった。この片面配置のヒーター基板では、ヒーターからの熱伝導に大きな勾配をもつことになり、セラミックセンサ内に温度の平均が生じ易かった。また、積層型セラミックセンサは平板型であり電極が複数対になっていくと加熱面積が増大し1本のヒーターで加熱エリアを担うにはヒーター抵抗値の設定や温度制御精度確保が困難になってしまうという問題点がある。さらに、グリーンシートを積層してヒーター基板と固体電解質とを一体焼結する方式で内部空室を形成する構造では、ヒーター基板と固体電解質とが剥離せずに強固に接合することと内部空室のガスシール性も同時に確保するためクラック等の欠陥を完全に排除しなければならない。しかしながら、従来の片面配置のヒーターではその材料的、構造的な非対称性のため、焼結時に基板間の剥離やクラック、反り等が生じる問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、従来の積層型セラミックガスセンサではヒーターとそれを埋め込んだヒーター基板は固体電解質センサの片面にのみ設けられたものでしかなかったためセラミックセンサ内に温度の不均一が生じ易かった。また、積層型セラミックセンサでは加熱面積が増大した場合には、1本のヒーターで加熱エリアを担うためヒーター抵抗値の設定や温度制御精度確保が困難になってしまうという問題点があった。さらに、従来の片面配置のヒーターではその材料的、構造的な非対称性のため、焼結時に基板間の剥離やクラック、反り等が生じ易いという問題点があった。

【0007】本発明は前述のような積層型セラミックガスセンサにおける問題点、課題を解決し、温度制御性能の大幅な改善とセンサ製造プロセスでの歩留まり改善、

センサの高信頼性確保を可能とした新規な積層型セラミックガスセンサを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】以上のような課題に鑑み我々は以下のような手段にて課題を解決した。すなわち、本発明は少なくとも一対の電極がジルコニア固体電解質板上に設けられ、該電極の少なくとも一方の電極が前記ジルコニア固体電解質板を含むセラミック体により形成された被検ガス雰囲気と連通するガス導入口を有する内部空間に設置され、該電極間の電位差あるいは該電極間に流れる電流の大きさにより被検ガス濃度を測定するガスセンサにおいて、当該ガスセンサを加熱する埋め込みヒーターが前記内部空室の両側に連続的に一体形成されていることを特徴とする積層型セラミックガスセンサを提供するものである。これによりセンサ平板の両面(上下面)より同時に加熱されるため、板内の温度勾配が非常に小さくすることができ、温度制御性が飛躍的に改善される。勿論、適用されるセンサには特に制限はなく、混成電位型、濃淡起電力型、限界電流型等のいずれの方式であっても甚大な適用効果を有する。

【0009】その中でも本発明のより効果的なセンサ種としては、前記の電極のうち一方が酸素および被検ガスに同時に活性を持つ検知極であり、また該電極の他方の電極が酸素のみに活性であるか、あるいは大気に通ずるダクト中に形成された参照極である構造の起電力検出型の積層型セラミックガスセンサである。そのなかでも被検ガスの化学式がNOxで示される窒素酸化物である積層型セラミックガスセンサに適用することがより効果的である。すなわち、混成電位型センサが本発明に最も効果的に構成される。その理由は混成電位自体の温度依存性が大きいと、より正確なセンサ温度の制御が必要であるためである。

【0010】また、本発明のより効果的に適用されるセンサ構造として、少なくとも一対の電極がジルコニア固体電解質板上に設けられ、該電極の少なくとも一方の電極が前記ジルコニア固体電解質板を含むセラミック体により形成された被検ガス雰囲気と連通するガス導入口を有する内部空間に設置され、更に同一あるいは別のジルコニア固体電解質板上に設けられた電気化学的な酸素ポンプ電極が前記内部空室あるいはガス連通口によりつながる別の内部空室に設置され、当該酸素ポンプ電極の一方が大気に連通するダクト内に形成された構造において、当該ガスセンサを加熱する埋め込みヒーターが前記ダクトを一体形成するようにダクト層を挟んで内部空室の両側に連続的に一体具備されていることを特徴とする積層型セラミックガスセンサを提供する。更に、前記の酸素ポンプ電極の一方が設置されている大気に連通するダクト内に、被検ガスであるNOxをNO、あるいはNO<sub>2</sub>の単組成ガスに電気化学的に変換するためのNOx変換用酸素ポンプを設けた構造であって、当該ガスセンサ

を加熱する埋め込みヒーターが前記ダクトを一体形成するようにダクト層を挟んで内部空室の両側に連続的に一体具備されていることを特徴とする窒素酸化物ガスセンサは更に顕著な効果を示す。このセンサ構造においては、大気中の酸素を当該内部空室に電気化学的に汲み込むためのダクトが形成されている。また、このダクトによる酸素供給は拡散律速させない場合には、その断面積がかなり大きくなるよう構成される。そのため、センサ平板の片面からだけのヒーター加熱では一層温度勾配が大きくなり、温度制御が難しくなる。また、センサ積層体を作製する上で構造の非対称性が更に大きくなり、焼成時の剥離、クラック等の欠陥が一層出やすくなる。すなわち、このセンサ構造において、そのセンサ平板の両面に対称にヒーター基板を接合させることで、これらの欠陥発生も抑えることができる。

【0011】一方、当該ヒーター基板に関しては、以下のような構成で本発明が提供される。すなわち、前記の一面にあるヒーター加熱部が他面にあるヒーター加熱部とが前記記載の内部空室の面を挟んで非対称に配置され、それぞれ最も近接する電極部をそれぞれ独立に加熱制御することがより進んだ本発明の積層型セラミックガスセンサである。そのヒーター構成としては、前記ヒーターがジルコニア基板間に埋め込まれた印刷型ヒーターであり、当該印刷ヒーターとジルコニア基板間にアルミナ絶縁膜を介して一体焼結接合された構造、更にヒーターがジルコニア基板間に埋め込まれた印刷型ヒーターであり、当該印刷ヒーターとジルコニア基板間に多孔質アルミナ絶縁膜と緻密質アルミナ層を順次介して一体焼結接合された、より更にはヒーターが電気的に高絶縁性のセラミック基板間に埋め込まれた印刷型ヒーターであり、当該高絶縁性基板とセンサ電極部が設置されているジルコニア固体電解質板とが一体焼結接合されたヒーターを用いることでヒーターからのリーク電流を防止することによって、本発明の積層型セラミックガスセンサが効果的に提供される。更には、ヒーター基板の外側面にリーク電流を吸引するための負電位集電体を設けることにより、顕著に固体電解質へのリーク電流を激減させることができる。また、本発明のより効果的な構成として、少なくとも一対以上の印刷型熱電対を前記の電極近傍に、あるいは該電極自体が該電極近傍の電極リード部と兼用して形成された電極の温度検出用熱電対を併設し、当該熱電対起電力を用いて電極部温度を制御すること積層型セラミックガスセンサも提供される。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の最も基本的な積層型セラミックガスセンサの構造を図1から図3に示す。図1は固体電解質基板1の片面に取り付けた検知極2と参照極3との間の電圧を検出し、この電圧の大きさによりガス濃度を測定する方式のガスセンサである。図1において少なくとも電極2、3が固定されている基板1は、ジル

コニア等の固体電解質であればよい。また、検知極2は前記固体電解質基板1を含むセラミック体で囲われた内部空室4に設置される。内部空室4は測定雰囲気から被検ガスが拡散流入するためのガス導入口5が設けられている。参照極3は隔壁6により該内部空室と完全に隔離され、大気中に通ずるダクト7中に配置される大気基準電極である。この内部空室と大気ダクトを挟むようにヒーター基板8が直接接合されている。ヒーター基板8にはヒーター9が埋め込まれており、雰囲気ガスから遮断された構造である。

【0013】このセンサ構造を作製するには、通常次のような積層プロセスが用いられる。例えば、前述の固体電解質に酸素イオン伝導体であるジルコニア固体電解質を用い、また他の基板も同じジルコニア固体電解質を用いることができる。ジルコニア固体電解質にはイットリア( $Y_2O_3$ )が通常3～8モル添加されイオン伝導性を高めて使用する。内部空室4を有するセンサ構造は、これらジルコニア固体電解質のグリーンシートを用いて積層圧着後、焼成し一体化される。前述のジルコニアグリーンシートを作製するには、通常イットリアとジルコニアを所定量配合し、PVAなどの有機バインダとその溶剤をさらに配合し、場合によっては分散剤を少量添加し、ボールミル等で十分に混練する。このようにしてできたジルコニア・スラリーをドクターブレード法により所定の厚みになるようにシート成形を行う。このシートを乾燥後、積層するセンサ形状に切断し、電極、リード導体、必要によりアルミナ等の絶縁層をそれぞれのペーストを用いて印刷形成する。電極材料はジルコニアの焼結温度である約1400℃にても電極活性を失わず、剥離等の欠陥を生じない材料を用いる。この電極には、燃焼ガス中のガス検知で一般的な酸素センサではPt電極が用いられる。この場合には図1の検知極2と参照極3とも同じPt電極を用いると、Nernstの式に従う濃差起電力型の酸素センサとなる。

【0014】一方、NOxを検知するには、検知極2にNOxと酸素に同時に活性を有するPt-Rh(3%)などの材料を用いる。参照極3には最低限酸素にのみ活性を有していれば良く、通常Ptが用いられる。この検知方式は混成電位型といわれる方式で電極間の電位差はNernstの式には当てはまらないのが特徴である。

【0015】また、ヒーター9、9に関しては通常Ptペーストをヒーターパターンにスクリーン印刷により形成する。ヒーター基板8、8にジルコニアグリーンシートを用いる場合には、別途アルミナ絶縁ペーストを形成してからヒーターパターンを印刷する。これは、ジルコニアがヒーター電圧により、電気化学的に還元劣化を起こすからである。また、ヒーター9、9からの電流リークが起こりセンサ電極に流れ込むと、センサ出力が変化してしまうからでもある。勿論、固体電解質のグリーンシートとそれ以外のグリーンシートとの焼成接合

時に収縮率が合えば、このヒーター基板材に電気絶縁性の高い物質を用いることがより好ましい。

【0016】このようにグリーンシート上に電極等が印刷形成されたそれぞれのシートを、重ね合わせ加熱圧着することによりシート中のパンイタ同士が結合しシートが接着される。これを脱脂し1400℃以上の高温で焼成することにより一体焼結がなされる。このときに、図1にては電極2、3が形成されている固体電解質基板1側のみヒーター基板8が接合される従来構造では、その構造が図1の上下側で非対称なため、あるいはP1ヒーター材そのものの影響で、収縮歪みが生じやすいのは明らかであり、本発明構造がその対称性をも確保してくれる。

【0017】図2の構造は、前記内部空室4の中に検知極2と参照極3とを同時に配置した構造である。この構造でガス濃度を測定できるのは、酸素検知以外の混成電位型の、例えばNOxセンサである。この場合でも、参照極3には酸素以外に不活性である電極、例えばPtなどで形成する必要がある。更に、図3においては外部電源により電位をかけ、酸素ポンピング電極である内部空室4のカソード電極10から酸素イオンのみアノード電極11に向かって電気化学的に排出される。このとき、ガス導入口5を絞ってガスが拡散律速するような拡散抵抗を備えると限界電流が得られる。この限界電流の大きさにより測定雰囲気中の酸素濃度を検出することができる。

【0018】図4のセンサ構造は図1の内部空室をさらに2室4a、4bに分け、前室に内部空室の酸素濃度調整用の酸素ポンプ12、13を具えたセンサである。前室と後室との間はガス拡散抵抗を付ける場合には連通口14を設ける。前室4aを形成した場合には、例えば排気ガス中の干渉ガスを酸化除去することができる。さらに、雰囲気中に酸素が殆ど無い場合でも大気中から酸素を供給できるように別途ダクトを形成した構造である。このような場合にはセンサ基板側からの片面加熱では温度分布がさらに悪くなることは明らかである。このような場合でも、ヒーター9、9を用いる図4に示す本発明センサ構造を用いると極めて温度制御性が向上する。

【0019】同様に図5は、検知極と参照極を同一の内部空室に配置した混成電位型センサにおいて、内部空室をさらに2室4a、4bに分け、酸素ポンプ12、13と新たに大気ダクトを追加した構成である。尚、酸素ポンプおよび検知極の形成してある各室の間は完全に連通した一室構造であっても構わない。また、同様に図6は参照極をヒーター基板側に設けた大気ダクト中に設置した大気基準型の電位検出型センサの例である。同様に図7は限界電流式センサの場合のセンサ構造を示す。図8は図6の構造において、検知極と対向するように第2の酸素ポンプを追加構成したものである。この第2の酸素ポンプに特定のガスに対して活性を付与したガス変換ポ

ンプとして機能させることできる。いずれにしても、これらの構造は積層シート数が増し、更に温度分布が悪くなることは明らかである。本発明構造がこれらに非常に有効であることは明白である。また、積層シート数が増すことによりセンサ構造の歪みが大きくなり焼成工程での剥離、クラックが発生しやすくなる。ここにおいても本発明の手段を用いることにより、これらの欠陥を大幅に抑制することができるのは言うまでもない。

【0020】図9に示されるセンサ構造は内部空室4a、4bに設けられた検知極2と参照極3とからなるガス検出部と、内部空室に大気から酸素を導入または排気する大気ダクトに固定された酸素ポンプ部12、13とからなるセンサ構造である。しかしながら、従来方法の片面加熱方式は、例えば検知部と酸素ポンプ部の作動温度が異なる設定を行う場合にはヒーターパターンの粗密あるいはヒーター線幅を調整せざるを得なかった。そのため、微妙な温度調整や温度分布調整が困難であった。本発明においては、図9に示すようにそれぞれセンサ平板の両面にヒーター9加熱を具備し、それぞれ最も加熱する電極に近接させて配置することにより、同じセンサ内の電極といえども、個別に温度設定が可能となり、より精度の高い温度制御が可能となる。

【0021】一方、本発明センサはヒーターを少なくとも二対使用する構造であるため、ヒーターからのリーク電流の影響に関しては従来より劣る可能性が無いとは言えない。その対応方策として、図10に示す二層絶縁層構造を本発明に追加構成することが望ましい。すなわち、ヒーターに接する第1の絶縁層に多孔質アルミナを用いることで最も絶縁性の高い物質である空気層の割合を増した層を形成する。この多孔質層だけでは固体電解質板との接着性が悪いため、第2の緻密なアルミナ絶縁層を形成する。いわゆる二層構造のアルミナ絶縁層で構成すると、ヒーターからのリーク電流をさらに低減することが可能である。

【0022】更に、ヒーターからのリーク電流をより低減する必要がある場合には、図11に示す集電体層15、15をヒーター9、9の外側に設けることで可能である。これはヒーター9、9と逆電位にバイアスされた集電体15、15を外側に設置することで漏れ電流を強制的にグラウンドに落とすことができることによる。勿論、ジルコニア固体電解質1を還元するほどのバイアス電位は必要ないため、ジルコニア板に直接集電体15、15を形成することができる。以下に実施例を示して、更に詳細な説明を行うが、本発明の適用範囲は本実施例のみに拘束されることはないのは言うまでもない。

【0023】

【実施例】（実施例1）固体電解質にイットリア（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を6モル添加したジルコニア粉を用意した。これに有機バインダとしてPVAと有機溶剤を配合し、少量の分散剤とともにボットに入れ、ボールミルで50時間

混練した。このようにして作製したジルコニア・スラリーを脱泡機にかけた後、ドクターブレード法により所定の厚みになるようにシート成形を行った。これを乾燥後、図8の構造とするようにグリーンシートを切断した。内部空室部4a、4bはシート1に窓開けをおこなった。切断されたジルコニアセンサ用シートにはリード導体、電極をまた、ジルコニアヒーター用シート8にはアルミナ絶縁層、Ptヒーターパターンをそれぞれスクリーン印刷にて塗布した。内部空室を形成するために、グリーンシート積層時には昇華性物質のシートを窓開け部に充填した。これらを温水中で等方圧がかかるように\*

\* 温水中圧着を行った。これを、大気中600℃で脱脂を行い、そのまま1400℃で焼成を行いセンササンプルAを作製した。一方、本発明構造と比較するために、図8の上面ヒーター基板を形成しないサンプルBも同時に作製した。表1に焼成後のサンプル外観歩留まり状況を比較する。明らかに本発明構造はセンサ作製での歩留まり向上、ひいてはセンサの信頼性確保の上で顕著な効果があることが明白である。

【0024】

【表1】

サンプル構造	基板剥離	クラック発生	異常戻り	正常品	外観歩留
A	0	0	0	32	100%
B	5	2	19	5	16%

【0025】（実施例2）実施例1で作製したサンプルAとサンプルBの正常品を取り出して、そのセンサ温度制御性能を比較した。サンプルAとBをそれぞれ100℃の温風が流れている評価炉にセットし、温風温度を100℃から300℃に急激に昇温させた。このときサンプル温度は自己ヒーターにより600℃に一定に加熱されるように、電極部に一体形成された印刷熱電対によりフィードバック回路により制御させた。このとき、電極部温度変動の印刷熱電対出力（温度換算値）をモニターした。結果を図12に示す。これから明らかなように、本発明のセンサ構造の方が温度追従性に優れていることが明白である。

【0026】（実施例3）実施例1と同様に図8に示す構造のセンサを作製した。但し、ヒーター基板部に関しては、Ptヒーターとジルコニアシート間に図10に示す二層構造からなる絶縁層を形成した。多孔質アルミナ層は純度99.99%以上で平均粒径0.5μmのアルミナ粉末と有機バインダおよび有機溶剤を所定量に配合・混練し印刷ペーストとした。緻密アルミナ層用としては、純度99.99%以上で平均粒径0.15μmのアルミナ粉末と有機バインダおよび有機溶剤を所定量に配合・混練し印刷ペーストとした。このサンプルを自己加熱ヒーターにより600℃となるようにヒーター電圧を印加した。このときのヒーター電源のグラウンドと検知極との間に流れるヒーターリーク電流を、ヒーター電圧を変えて測定した。また、このヒーター基板との絶縁性を比較するために図10における多孔質アルミナ層を除外した比較サンプルCも作製し、同様の条件でヒーターリーク電流を測定した。測定比較結果を図13に示す。ここから明らかに二層絶縁構造を有するヒーター基板の絶縁性が高いことが判る。

【0027】（実施例4）実施例3で使用した比較サンプルCの絶縁層構成で、ヒーターが埋設されるジルコニア固体電解質基板1の外側面にPt印刷による集電体1

5を形成した。さらに図11に示すように、この集電体15に負電位を与えるため定電圧を印加した。この状態で測定した集電体電位とヒーターリーク電流との関係を図14に示す。尚、ヒーター印加電圧は6.2V、センサ作動温度は600℃であった。また、集電体電位は0〜0.8Vで変化させた。図14から判るように集電体15をグラウンド電位（0V）にするだけでもリーク電流はかなり軽減することが可能である。さらに、集電体電位をヒーター電位と逆電位に設定することによりリーク電流を完全にゼロにすることができる。

【0028】

【発明の効果】本発明は積層型セラミックガスセンサの構造およびその製造プロセスにおいて、以下のような作用、効果があることが明らかである。すなわち、内部空室を持つ多層構造体平板の両面に加熱源を有するため、迅速な熱応答性が得られる。またヒーター（基板）が対称に構成されるため、グリーンシートを積層焼結する工程において基板の剥離、クラック等の欠陥を無くすることができ、歩留まりの改善、製品の信頼性を大幅に向上できる。これらは、積層数が増えてくると著しい効果を発揮できる。また、本発明の構成において、新規な二層絶縁層構造あるいは集電体を併設する、さらには集電体にヒーターとの逆電位を印加することによりヒーターからのリーク電流を大幅に低減しセンサの信頼性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は濃淡電池型および混成電位型センサでの本発明構造の一例である。

【図2】図2は混成電位型センサでの本発明構造の一例である。

【図3】図3は限界電流式センサでの本発明構造の一例である。

【図4】図4は濃淡電池型および混成電位型センサでのさらに進んだ本発明構造の一例である。

【図5】図5は混成電位型センサでのさらに進んだ本発明構造の一例である。

【図6】図6は濃淡電池型および混成電位型センサでのさらに進んだ本発明構造のもう一つの一例である。

【図7】図7は限界電流式センサのさらに進んだ本発明構造の一例である。

【図8】図8は混成電位型センサのより進んだ本発明の一例である。

【図9】図9は本発明のヒーター配置に関する構造の一例である。

【図10】図10は本発明の二層構造を有する絶縁層の断面模式図である。

【図11】図11は本発明の集電体を有するセンサ構造の一例である。

【図12】図12は実施例2における電極温度の熱応答性を示すデータである。

【図13】図13は実施例3におけるヒーターリーク電流に関するデータおよび比較例である。

＊【図14】図14は実施例4の集電体電位の効果を示すヒーターリーク電流のデータである。

# 【符号の説明】

1 固体電解質基板

2 検知極

3 参照極

4 内部空室

5 ガス導入口

6 隔壁

10 7 大気ダクト

8 ヒーター基板

9 ヒーター

10 カソード極

11 アノード極

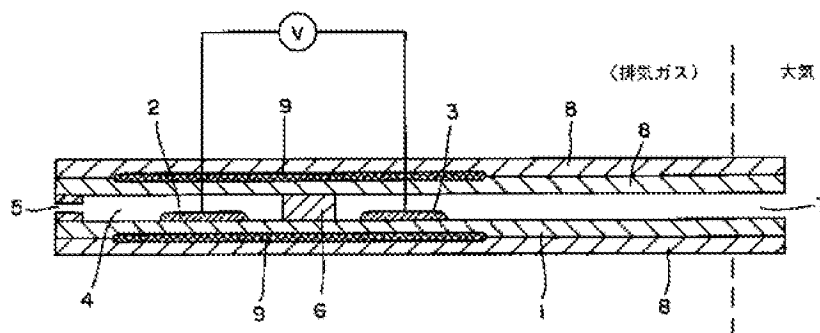
12, 13 酸素ポンプ電極

14 連通口

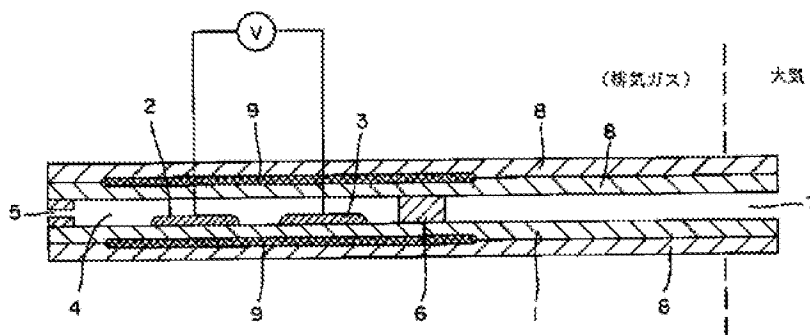
15 集電体

＊ 16, 17 第2の酸素ポンプ電極（変換ポンプ電極）

【図1】

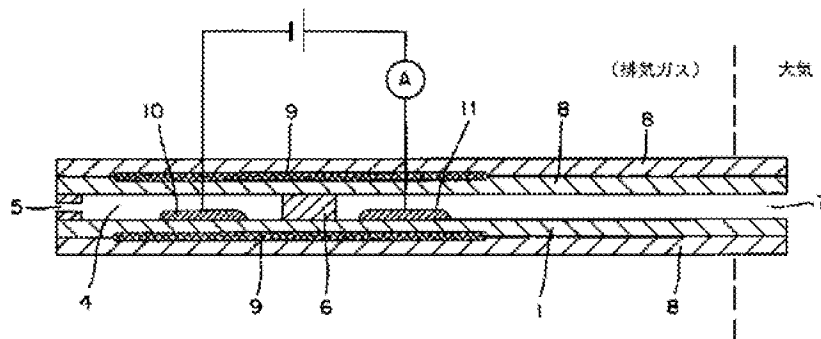


【図2】

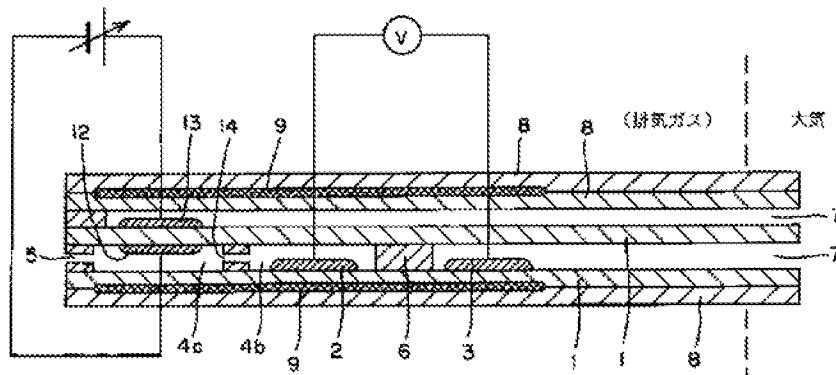




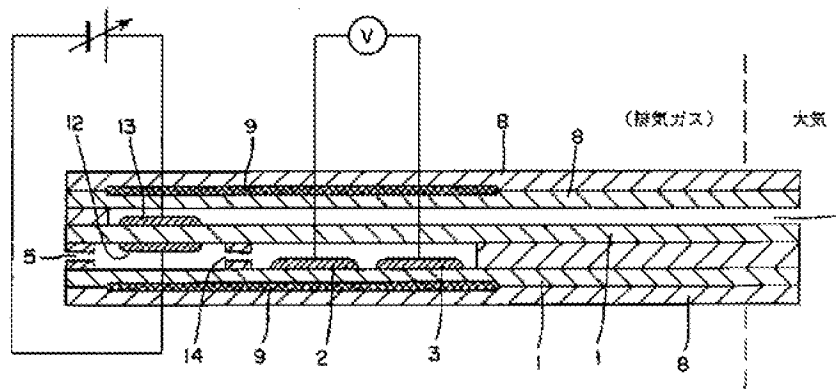
【図3】



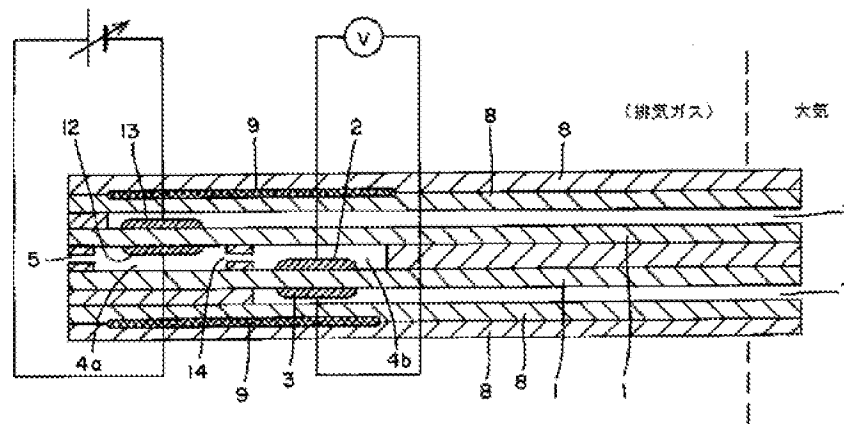
【図4】



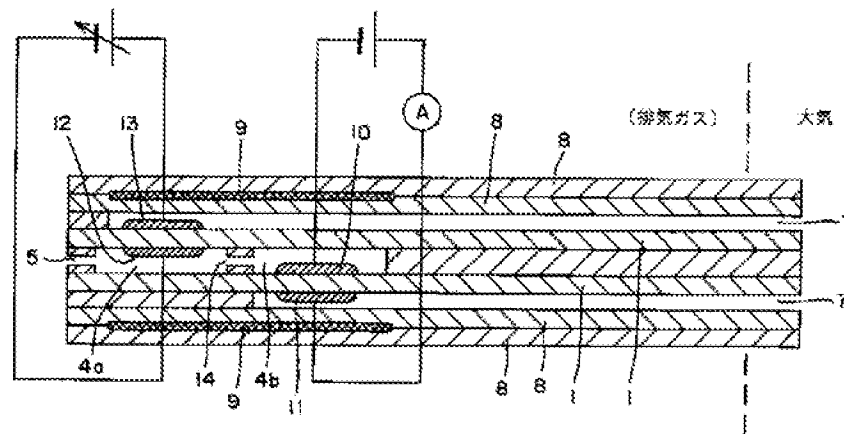
【図5】



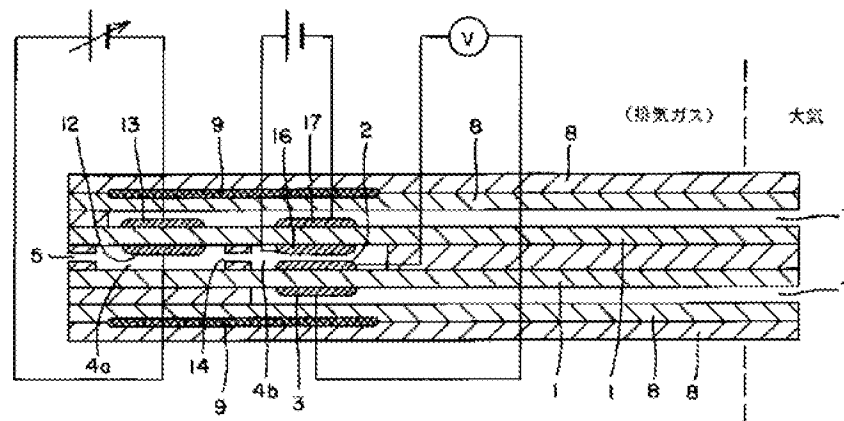
【図6】



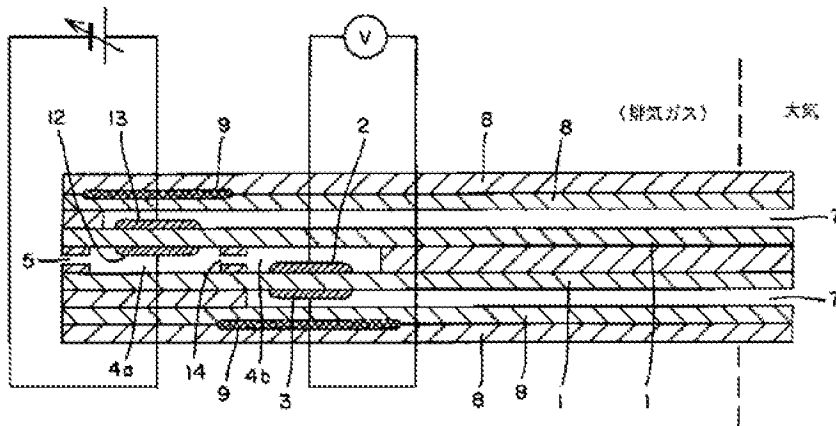
【図7】



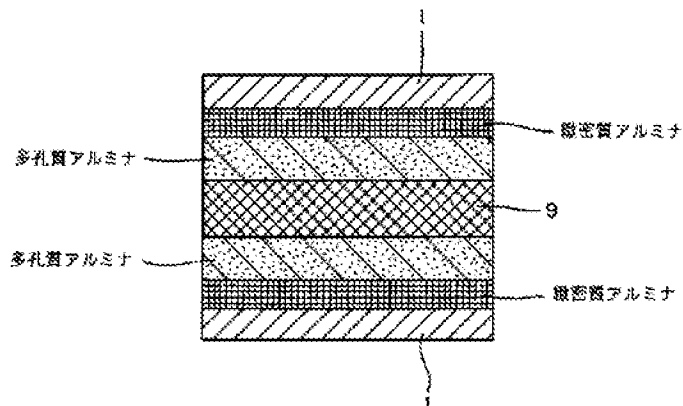
【図8】



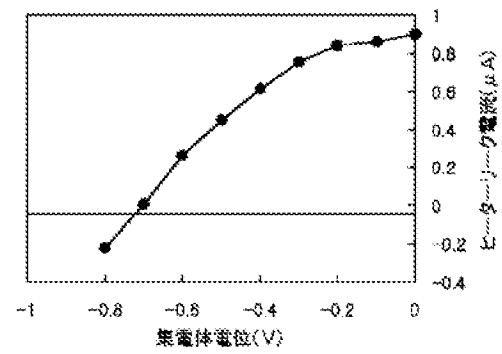
【図9】



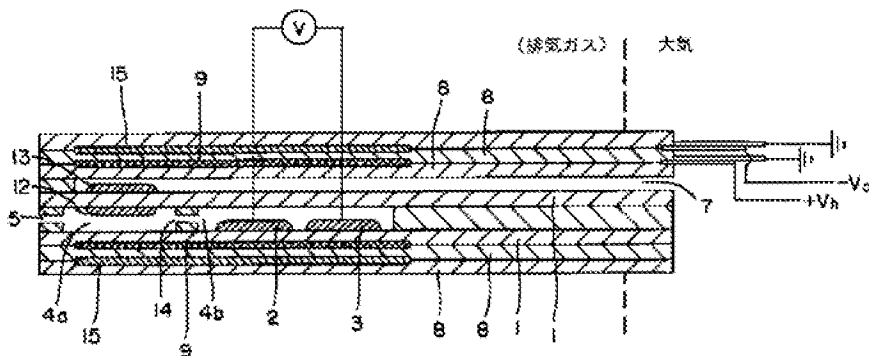
【図10】



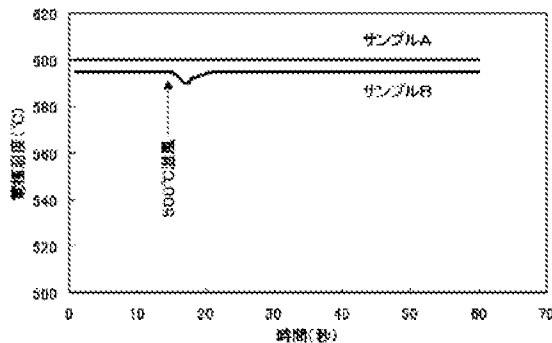
【図14】



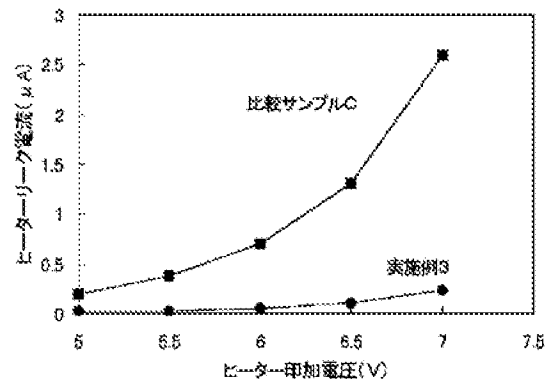
【図11】



【図12】



【図13】



## 【手続補正書】

【提出日】平成11年11月22日（1999. 11. 22）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニア固体電解質基板上に設けられた一対の電気化学的な酸素ポンプ電極の一方が、前記ジルコニア固体電解質板を含むセラミック体により形成されかつ被検ガス雰囲気と連通するガス導入口を有する内部空間に設置され、当該酸素ポンプ電極のもう一方が大気に連通するダクト内に設置され、一対の酸素酸化物ガス検知電極の一方が酸素ポンプ電極の設置された基板と同一あるいは別のジルコニア固体電解質基板上に設けられ、該電極の少なくとも一方が前記内部空間に設置され、該酸素酸化物検知電極の電位差あるいは該電極間に流れる電流の大きさにより酸素酸化物ガス濃度を測定するガスセンサにおいて、当該ガスセンサを加熱するヒーターがジルコニア基板間に埋め込まれた印刷型ヒーターであり、当該印刷ヒーターとジルコニア基板間にアルミナ絶縁膜を介して一体焼結接合され、当該埋め込みジルコニアヒーター基板と前記固体電解質基板が前記ダクトを構成するようにダクト層を挟んで内部空間の両側に一体具備されていることを特徴とするジルコニア積層型酸素酸化物ガスセンサ。

【請求項2】 前記記載の酸素ポンプ電極において、内部空間に設置された一方の電極が、被検ガスである酸素酸化物ガスを一酸化窒素あるいは二酸化窒素の単組成ガスに電気化学的に変換する請求項1に記載のジルコニア積層型酸素酸化物ガスセンサ。

【請求項3】 前記記載の内部空間が2室に分けられ、

被検ガス雰囲気と連通するガス導入口を有する前室に前記酸素ポンプ電極の一方を設置し、連通口で通じた後室に前記酸素酸化物ガス検知電極の少なくとも一方を設置した請求項1又は2に記載のジルコニア積層型酸素酸化物ガスセンサ。

【請求項4】 前記記載のアルミナ絶縁膜が、前記ヒーターに接触する第1の多孔質アルミナ絶縁膜とジルコニア基板に接触する第2の緻密質アルミナ絶縁膜から構成される二重層構造を持つ請求項1乃至3の何れかに記載のジルコニア積層型酸素酸化物ガスセンサ。

【請求項5】 前記記載の一面にあるジルコニアヒーター基板のヒーター加熱部が他面にあるジルコニアヒーター基板のヒーター加熱部と前記記載の内部空間を挟んで非対称に設置され、それぞれ最も近接する電極部をそれぞれ独立に加熱制御することを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載のジルコニア積層型酸素酸化物ガスセンサ。

【請求項6】 前記記載のジルコニアヒーター基板の外表面に負電位に設定された金属集電体を固定具備した構成を特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載のジルコニア積層型酸素酸化物ガスセンサ。

【請求項7】 少なくとも一対の電極がセンサ基板としてのジルコニア固体電解質基板上に設けられ、該電極の少なくとも一方の電極が前記ジルコニア固体電解質板を含むセラミック体により形成されかつ被検ガス雰囲気と連通するガス導入口を有する内部空間に設置され、該電極間の電位差あるいは該電極間に流れる電流の大きさにより被検ガス濃度を測定するガスセンサにおいて、当該ガスセンサを加熱する埋め込みヒーターが前記内部空間の両側に連続的に一体形成されており、前記センサ基板と電気絶縁膜を介して前記ヒーターを保持するヒーター基板とが一体に焼結され、該ヒーターを埋め込んで前記ヒーター基板としてのセラミック基板の外側面に負電

位に設定された金属集電体を固定具備した構成を特徴とする積層型セラミックガスセンサ。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は雰囲気中のガス、特に車などの燃焼排気ガス中の $\text{NO}_x$ 、 $\text{HC}$ 、 $\text{SO}_x$ 等のガス濃度を検出するセラミックガスセンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車排気ガス中に直接挿入して連続検知が行える全固体型 $\text{NO}_x$ センサや $\text{HC}$ センサが注目を集め、幾つかの研究結果が報告されている。特開平4-142455号公報では、イオン伝導体に検知電極と参照電極を設け、被検ガス中で電極間の起電力を測定する混成電位型 $\text{NO}_x$ センサが提案されている。このセンサでは、 $\text{NO}$ や $\text{NO}_2$ に対して感度を示すものの、 $\text{NO}$ と $\text{NO}_2$ に対する感度極性が相反するために、 $\text{NO}$ と $\text{NO}_2$ が共存する被検ガスにおいてはお互いの出力がキャンセルしあい、 $\text{NO}$ と $\text{NO}_2$ が共存する場合はそれらを個々に正確に検出することはできない。また、 $\text{NO}$ 感度が $\text{NO}_2$ 感度比して小さく、 $\text{NO}$ 検知時には出力が小さい欠点がある。このために、このままのセンサ構成では総 $\text{NO}_x$ 検知ができない。

【0003】この総 $\text{NO}_x$ 検知の問題に対しては、その対策として本発明者らはジルコニア固体電解質間に測定ガス雰囲気に連通する内部空間を設け、 $\text{NO}_x$ 中の $\text{NO}$ あるいは $\text{NO}_2$ をどちらか一方に単ガス化して検知する総 $\text{NO}_x$ センサを提案した（特願平8-85419号明細書、特願平8-165105号明細書）。これはグリーンシートを積層焼結してジルコニア固体電解質内に一室あるいは二室以上の缶室を形成し、少なくとも一室内で電気化学的酸素ポンプにより $\text{NO}$ に還元、あるいは $\text{NO}_2$ に酸化させ、その単ガス化された $\text{NO}_x$ を検知する方式の積層型セラミックガスセンサである。さらに、本積層センサにおいて電気化学的酸素ポンプに $\text{NO}_x$ 活性を付与した $\text{NO}_x$ 変換ポンプを提案し（特願平9-329637号明細書）、これにより、 $\text{NO}_x$ 変換能は大幅に改善された。

【0004】一方、これとは別にこのようなグリーンシートを用いた積層型セラミックセンサに適した、印刷型埋め込み熱電対を提案してある。例えば、特願平9-286234号明細書にて提案されたように $\text{Pt}-\text{Rh}$ 系印刷熱電対の負脚を $\text{Pt}$ 電極に直接接合することにより電極自体の温度を精度よく検出することができる。

【0005】しかしながら、従来用いていた加熱手段、

すなわちヒーターとそれを埋め込んだヒーター基板は固体電解質センサの片面にのみ設けられたものでしかなかった。この片面配置のヒーター基板では、ヒーターからの熱伝導に大きな勾配をもつことになり、セラミックセンサ内に温度の不均一が生じ易かった。また、積層型セラミックセンサは平板型であり電極が複数対になっていくと加熱面積が増大し1本のヒーターで加熱エリアを担うにはヒーター抵抗値の設定や温度制御精度確保が困難になってしまうという問題点がある。さらに、グリーンシートを積層してヒーター基板と固体電解質とを一体焼結する方式で内部空間を形成する構造では、ヒーター基板と固体電解質とが剥離せずに強固に接合することと内部空間のガスシール性も同時に確保するためクラック等の欠陥を完全に排除しなければならない。しかしながら、従来の片面配置のヒーターではその材料的、構造的な非対称性のため、焼結時に基板間の剥離やクラック、反り等が生じる問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、従来の積層型セラミックガスセンサではヒーターとそれを埋め込んだヒーター基板は固体電解質センサの片面にのみ設けられたものでしかなかったためセラミックセンサ内に温度の不均一が生じ易かった。また、積層型セラミックセンサでは加熱面積が増大した場合には、1本のヒーターで加熱エリアを担うためヒーター抵抗値の設定や温度制御精度確保が困難になってしまうという問題点があった。さらに、従来の片面配置のヒーターではその材料的、構造的な非対称性のため、焼結時に基板間の剥離やクラック、反り等が生じ易いという問題点があった。

【0007】本発明は前述のような積層型セラミックガスセンサにおける問題点、課題を解決し、温度制御性能の大幅な改善とセンサ製造プロセスでの歩留まり改善、センサの高信頼性確保を可能とした新規な積層型セラミックガスセンサを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】以上のような課題に鑑み我々は以下のような手段にて課題を解決した。すなわち、本発明は、ジルコニア固体電解質基板上に設けられた一対の電気化学的な酸素ポンプ電極の一方が、前記ジルコニア固体電解質板を含むセラミック体により形成されかつ被検ガス雰囲気に連通するガス導入口を有する内部空間に設置され、当該酸素ポンプ電極のもう一方が大気に連通するダクト内に設置され、一対の窒素酸化物ガス検知電極の一方が酸素ポンプ電極の設置された基板と同一あるいは別のジルコニア固体電解質基板上に設けられ、該電極の少なくとも一方が前記内部空間に設置され、該窒素酸化物検知電極の電位差あるいは該電極間に流れる電流の大きさにより窒素酸化物ガス濃度を測定するガスセンサにおいて、当該ガスセンサを加熱するヒーターがジルコニア基板間に埋め込まれた印刷型ヒーター

であり、当該印刷ヒーターとジルコニア基板間にアルミナ絶縁膜を介して一体焼結接合され、当該埋め込みジルコニアヒーター基板と前記固体電解質基板が前記ダクトを構成するようにダクト層を挟んで内部空間の両側に一体具備されていることを特徴とするジルコニア積層型酸素酸化ガスセンサを提供するものである。これによりセンサ平板の両面（上下面）より同時に加熱されるため、板内の温度勾配が非常に小さくすることができ、温度制御性が飛躍的に改善される。勿論、適用されるセンサには特に制限はなく、混成電位型、濃淡起電型、限界電流型等のいずれの方式であっても甚大な適用効果を有する。

【0009】さらに、本発明は、少なくとも一対の電極がセンサ基板としてのジルコニア固体電解質基板上に設けられ、該電極の少なくとも一方の電極が前記ジルコニア固体電解質板を含むセラミック体により形成されかつ被検ガス雰囲気と連通するガス導入口を有する内部空間に設置され、該電極間の電位差あるいは該電極間に流れる電流の大きさにより被検ガス濃度を測定するガスセンサにおいて、当該ガスセンサを加熱する埋め込みヒーターが前記内部空間の両側に連続的に一体形成されており、前記センサ基板と電気絶縁層を介して前記ヒーターを保持するヒーター基板とが一体に焼結され、該ヒーターを埋め込んでいる前記ヒーター基板としてのセラミック基板の外側面に負電位に設定された金属集電体を固定具備した構成を特徴とする積層型セラミックガスセンサを提供する。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の最も基本的な積層型セラミックガスセンサの構造を図1から図3に示す。図1は固体電解質基板1の片面に取り付けた検知極2と参照極3との間の電圧を検出し、この電圧の大きさによりガス濃度を測定する方式のガスセンサである。図1において少なくとも電極2、3が固定されている基板1は、ジルコニア等の固体電解質であればよい。また、検知極2は前記固体電解質基板1を含むセラミック体で囲われた内部空室4に設置される。内部空室4は測定雰囲気から被検ガスが拡散流入するためのガス導入口5が設けられている。参照極3は隔壁6により該内部空室と完全に隔離され、大気中に通ずるダクト7中に配置される大気基準極である。この内部空室と大気ダクトを挟むようにヒーター基板8が直接接合されている。ヒーター基板8にはヒーター9が埋め込まれており、雰囲気ガスから遮断された構造である。

【0011】このセンサ構造を作製するには、通常次のような積層プロセスが用いられる。例えば、前述の固体電解質に酸素イオン伝導体であるジルコニア固体電解質を用い、また他の基板も同じジルコニア固体電解質を用いることができる。ジルコニア固体電解質にはイットリア（ $Y_2O_3$ ）が通常3～8モル添加されイオン伝導性を

高めて使用する。内部空室4を有するセンサ構造は、これらジルコニア固体電解質のグリーンシートを用いて積層圧着後、焼成し一体化される。前述のジルコニアグリーンシートを作製するには、通常イットリアとジルコニアを所定量配合し、PVAなどの有機バインダとその溶剤をさらに配合し、場合によっては分散剤を少量添加し、ボールミル等で十分に混練する。このようにしてできたジルコニア・スラリーをドクターブレード法により所定の厚みになるようにシート成形を行う。このシートを乾燥後、積層するセンサ形状に切断し、電極、リード導体、必要によりアルミナ等の絶縁層をそれぞれのペーストを用いて印刷形成する。電極材料はジルコニアの焼結温度である約1400℃にても電極活性を失わず、剥離等の欠陥を生じない材料を用いる。この電極には、燃焼ガス中のガス検知で一般的な酸素センサではPt電極が用いられる。この場合には図1の検知極2と参照極3とも同じPt電極を用いると、Nernstの式に従う濃淡起電型の酸素センサとなる。

【0012】一方、NOxを検知するには、検知極2にNOxと酸素に同時に活性を有するPt-Rh（3%）などの材料を用いる。参照極3には最低限酸素にのみ活性を有していれば良く、通常Ptが用いられる。この検知方式は混成電位型といわれる方式で電極間の電位差はNernstの式には当てはまらないのが特徴である。

【0013】また、ヒーター9、9に関しては通常Ptペーストをヒーターパターン形状にスクリーン印刷により形成する。ヒーター基板8、8にジルコニアグリーンシートを用いる場合には、別途アルミナ絶縁ペーストを形成してからヒーターパターンを印刷する。これは、ジルコニアがヒーター電圧により、電気化学的に還元劣化を起こすからである。また、ヒーター9、9からの電流リークが起こりセンサ電極に流れ込むと、センサ出力が変化してしまうからである。勿論、固体電解質のグリーンシートとそれ以外のグリーンシートとの焼成接合時に収縮率が合えば、このヒーター基板材に電気絶縁性の高い物質を用いることがより好ましい。

【0014】このようにグリーンシート上に電極等が印刷形成されたそれぞれのシートを、重ね合わせ加熱圧着することによりシート中のバインダ同士が結合しシートが接合される。これを脱脂し1400℃以上の高温で焼成することにより一体焼結がなされる。このときに、図1にては電極2、3が形成されている固体電解質基板1側のみヒーター基板8が接合される従来構造では、その構造が図1の上下側で非対称なため、あるいはPtヒーター材そのものの影響で、収縮歪みが生じやすいのは明らかであり、本発明構造がその対称性をも確保してくれる。

【0015】図2の構造は、前記内部空室4の中に検知極2と参照極3とを同時に配置した構造である。この構造でガス濃度を測定できるのは、酸素検知以外の混成電

位型の、例えばNOxセンサである。この場合でも、参照極3には酸素以外に不活性である電極、例えばPtなどで形成する必要がある。更に、図3においては外部電源により電位をかけ、酸素ポンピング電極である内部空室4のカソード電極10から酸素イオンのみアノード電極11に向かって電気化学的に排出される。このとき、ガス導入口5を絞ってガスが拡散律速するような拡散抵抗を働くと限界電流が得られる。この限界電流の大きさにより測定雰囲気中の酸素濃度を検出することができる。

【0016】図4のセンサ構造は図1の内部空室をさらに2室4a、4bに分け、前室に内部空室の酸素濃度調整用の酸素ポンプ12、13を具えたセンサである。前室と後室との間はガス拡散抵抗を付ける場合には連通口14を設ける。前室4aを形成した場合には、例えば排気ガス中の干渉ガスを酸化除去することができる。さらに、雰囲気中に酸素が殆ど無い場合でも大気中から酸素を供給できるように別途ダクトを形成した構造である。このような場合にはセンサ基板側からの片面加熱では温度分布がさらに悪くなることは明らかである。このような場合でも、ヒーター9、9を用いる図4に示す本発明センサ構造を用いると極めて温度制御性が向上する。

【0017】同様に図5は、検知極と参照極を同一の内部空室に配置した混成電位型センサにおいて、内部空室をさらに2室4a、4bに分け、酸素ポンプ12、13と新たに大気ダクトを追加した構成である。尚、酸素ポンプおよび検知極の形成してある各室の間は完全に連通した一室構造であっても構わない。また、同様に図6は参照極をヒーター基板側に設けた大気ダクト中に設置した大気基準型の電位検出型センサの例である。同様に図7は限界電流式センサの場合のセンサ構造を示す。図8は図6の構造において、検知極と対向するように第2の酸素ポンプを追加構成したものである。この第2の酸素ポンプに特定のガスに対して活性を付与したガス変換ポンプとして機能させることができる。いずれにしても、これらの構造は積層シート数が増し、更に温度分布が悪くなることは明らかである。本発明構造がこれらに非常に有効であることは明白である。また、積層シート数が増すことによりセンサ構造の垂みが大きくなり焼成工程での剥離、クラックが発生しやすくなる。ここにおいても本発明の手段を用いることにより、これらの欠陥を大幅に抑制することができるのは言うまでもない。

【0018】図9に示されるセンサ構造は内部空室4a、4bに設けられた検知極2と参照極3とからなるガス検出部と、内部空室に大気から酸素を導入または排気する大気ダクトに固定された酸素ポンプ部12、13とからなるセンサ構造である。しかしながら、従来方法の片面加熱方式は、例えば検知部と酸素ポンプ部の作動温度が異なる設定を行う場合にはヒーターパターンの粗密あるいはヒーター線幅を調節せざるを得なかった。その

ため、微妙な温度調整や温度分布調整が困難であった。本発明においては、図9に示すようにそれぞれセンサ平板の両面にヒーター9加熱を具備し、それぞれ最も加熱する電極に近接させて配置することにより、同じセンサ内の電極といえども、個別に温度設定が可能となり、より精度の高い温度制御が可能となる。

【0019】一方、本発明センサはヒーターを少なくとも二対使用する構造であるため、ヒーターからのリーク電流の影響に関しては従来より劣る可能性が無いとは言えない。その対応方策として、図10に示す二層絶縁層構造を本発明に追加構成することが望ましい。すなわち、ヒーターに接する第1の絶縁層に多孔質アルミナを用いることで最も絶縁性の高い物質である空気層の割合を増した層を形成する。この多孔質層だけでは固体電解質板との接着性が悪いので、第2の緻密なアルミナ絶縁層を形成する。いわゆる二層構造のアルミナ絶縁層で構成すると、ヒーターからのリーク電流をさらに低減することが可能である。

【0020】更に、ヒーターからのリーク電流をより低減する必要がある場合には、図11に示す集電体層15、15をヒーター9、9の外側に設けることで可能である。これはヒーター9、9と逆電位にバイアスされた集電体15、15を外側に設置することで漏れ電流を強制的にグラウンドに落とすことができることによる。勿論、ジルコニア固体電解質1を還元するほどのバイアス電位は必要ないため、ジルコニア板に直接集電体15、15を形成することができる。以下に実施例を示して、更に詳細な説明を行うが、本発明の適用範囲は本実施例のみに拘束されることはないのは言うまでもない。

#### 【0021】

【実施例】（実施例1）固体電解質にイットリア（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を6モル添加したジルコニア粉を用意した。これに有機バインダとしてPVAと有機溶剤を配合し、少量の分散剤とともにボットに入れ、ボールミルで50時間混練した。このようにして作製したジルコニア・スラリーを脱泡機にかけた後、ドクターブレード法により所定の厚みになるようにシート成形を行った。これを乾燥後、図8の構造とするようにグリーンシートを切断した。内部空室部4a、4bはシート1に窓開けをおこなった。切断されたジルコニアセンサ用シートにはリード導体、電極をまた、ジルコニアヒーター用シート8にはアルミナ絶縁層、Ptヒーターパターンをそれぞれスクリーン印刷にて塗布した。内部空室を形成するために、グリーンシート積層時には昇華性物質のシートを窓開け部に充填した。これらを温水中で等方圧がかかるように温水中圧着を行った。これを、大気中600℃で脱脂を行い、そのまま1400℃で焼成を行いセンササンプルAを作製した。一方、本発明構造と比較するために、図8の上面ヒーター基板を形成しないサンプルBも同時に作製した。表1に焼成後のサンプル外観残留物状況

比較する。明らかに本発明構造はセンサ作製での歩留まり向上、ひいてはセンサの信頼性確保の上で顕著な効果があることが明白である。

＊【0022】  
【表1】

＊					
サンプル構造	基板剥離	クラック発生	異常反り	正常品	外観歩留
A	0	0	0	32	100%
B	5	2	19	5	15%

【0023】（実施例2）実施例1で作製したサンプルAとサンプルBの正常品を取り出して、そのセンサ温度制御性能を比較した。サンプルAとBをそれぞれ100℃の温風が流れている評価炉にセットし、温風温度を100℃から300℃に急激に昇温させた。このときサンプル温度は自己ヒーターにより600℃に一定に加熱されるように、電極部に一体形成された印刷熱電対によりフィードバック回路により制御させた。このとき、電極部温度変動の印刷熱電対出力（温度換算値）をモニターした。結果を図12に示す。これから明らかなように、本発明のセンサ構造の方が温度追従性に優れていることが明白である。

【0024】（実施例3）実施例1と同様に図8に示す構造のセンサを作製した。但し、ヒーター基板部に関しては、Ptヒーターとジルコニアシート間に図10に示す二層構造からなる絶縁層を形成した。多孔質アルミナ層は純度99.99%以上で平均粒径0.5μmのアルミナ粉末と有機バインダおよび有機溶剤を所定量に配合・混練し印刷ペーストとした。緻密アルミナ層用としては、純度99.99%以上で平均粒径0.15μmのアルミナ粉末と有機バインダおよび有機溶剤を所定量に配合・混練し印刷ペーストとした。このサンプルを自己加熱ヒーターにより600℃となるようにヒーター電圧を印加した。このときのヒーター電源のグラウンドと検知極との間に流れるヒーターリーク電流を、ヒーター電圧を変えて測定した。また、このヒーター基板との絶縁性を比較するために図10における多孔質アルミナ層を除外した比較サンプルCも作製し、同様の条件でヒーターリーク電流を測定した。測定比較結果を図13に示す。ここから明らかに二層絶縁構造を有するヒーター基板の絶

＊線性が高いことが判る。

【0025】（実施例4）実施例3で使用した比較サンプルCの絶縁層構成で、ヒーターが埋設されるジルコニア固体電解質基板1の外側面にPt印刷による集電体15を形成した。さらに図11に示すように、この集電体15に負電位を与えるため定電圧を印加した。この状態で測定した集電体電位とヒーターリーク電流との関係を図14に示す。尚、ヒーター印加電圧は6.2V、センサ作動温度は600℃であった。また、集電体電位は0〜-0.8Vで変化させた。図14から判るように集電体15をグラウンド電位（0V）にするだけでもリーク電流はかなり軽減することが可能である。さらに、集電体電位をヒーター電位と逆電位に設定することによりリーク電流を完全にゼロにすることができる。

【0026】

【発明の効果】本発明は積層型セラミックガスセンサの構造およびその製造プロセスにおいて、以下のような作用、効果があることが明らかである。すなわち、内部空室を持つ多層構造体平板の両面に加熱源を有するため、迅速な熱応答性が得られる。またヒーター（基板）が対称に構成されるため、グリーンシートを積層焼結する工程において基板の剥離、クラック等の欠陥を無くすることができ、歩留まりの改善、製品の信頼性を大幅に向上できる。これらは、積層数が増えてくると著しい効果を発揮できる。また、本発明の構成において、新規な二層絶縁層構造あるいは集電体を併設する、さらには集電体にヒーターとの逆電位を印加することによりヒーターからのリーク電流を大幅に低減しセンサの信頼性を向上することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小野 敬  
埼玉県熊谷市末広4丁目14番1号 株式会社リケン熊谷事業所内

Fターム(参考) 26004 BB04 BC03 BD05 BD14 BD15  
BE22 BG17 BJ02 BJ05 BL08



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1]An electrode of a couple is provided on a zirconia solid electrolyte board at least, and at least one electrode of this electrode is installed in a building envelope which has a gas inlet which is open for free passage to a gas atmosphere to be examined formed of a ceramic body containing said zirconia solid electrolyte board, A lamination type ceramic gas sensor, wherein an embedding heater which heats the gas sensor concerned is really continuously formed in both sides of said internal vacant room in a gas sensor which measures gas concentration to be examined with a size of current which flows into potential difference inter-electrode [ this ] or this inter-electrode one.

[Claim 2]The lamination type ceramic gas sensor according to claim 1 which is a gas sensor of structure which one side is a detection pole which has activity in oxygen and gas to be examined simultaneously among electrodes given in the preceding clause, and an electrode of another side of this electrode is activity only at oxygen, or is the reference pole formed into a duct which leads to the atmosphere.

[Claim 3]The lamination type ceramic gas sensor according to claim 1 to 2 whose gas to be examined given in the preceding clause is nitrogen oxides shown by NO<sub>x</sub> with a chemical formula.

[Claim 4]An electrode of a couple is provided on a zirconia solid electrolyte board at least, and at least one electrode of this electrode is installed in a building envelope which has a gas inlet which is open for free passage to a gas atmosphere to be examined formed of a ceramic body containing said zirconia solid electrolyte board, An electrochemical oxygen-pumping electrode provided on same or another zirconia solid electrolyte board is installed in another internal vacant room connected by said internal vacant room or a gas interconnecting opening, In structure fabricated in a duct which one side of the oxygen-pumping electrode concerned opens for free passage to the atmosphere, The lamination type ceramic gas sensor according

to claim 3 continuously characterized by really providing on both sides of a duct layer at both sides of an internal vacant room so that an embedding heater which heats the gas sensor concerned may really form said duct.

[Claim 5]In a duct which is open for free passage to the atmosphere in which one side of an oxygen-pumping electrode given in the preceding clause is installed, It is the structure which provided oxygen pumping for NO<sub>x</sub> conversion for changing into single presentation gas of NO or NO<sub>2</sub> electrochemically NO<sub>x</sub> which is gas to be examined, The nitrogen-oxides gas sensor according to claim 4 continuously characterized by really providing on both sides of a duct layer at both sides of an internal vacant room so that an embedding heater which heats the gas sensor concerned may really form said duct.

[Claim 6]The lamination type ceramic gas sensor according to any one of claims 1 to 5 carrying out heating control of the polar zone which a heater heating part on the whole surface of said statement is alike on the other hand, and a certain heater heating part is asymmetrically arranged across a field of an internal vacant room of said statement, and approaches most, respectively independently, respectively.

[Claim 7]The lamination type ceramic gas sensor according to any one of claims 1 to 6 by which a heater of said statement is a printed type heater embedded between zirconia boards, and sinter bonding was really carried out via an alumina insulator layer between printed heater concerned and a zirconia board.

[Claim 8]The lamination type ceramic gas sensor according to claim 7 by which a heater of said statement is a printed type heater embedded between zirconia boards, and sinter bonding was really carried out to a porosity alumina insulator layer via a substantia-compacta alumina layer one by one between printed heater concerned and a zirconia board.

[Claim 9]The lamination type ceramic gas sensor according to any one of claims 1 to 6 with which a heater of said statement is a printed type heater electrically embedded between high insulating ceramic substrates, and sinter bonding of the high insulating board concerned and the zirconia solid electrolyte board with which a sensor electrode part is installed was really carried out.

[Claim 10]In a lamination type ceramic sensor with which a sensor board and a heater substrate of said statement are sintered by one, The lamination type ceramic gas sensor according to any one of claims 1 to 9 characterized by composition which carried out fixed possession of the metal charge collector set as negative potential in lateral surface of a ceramic substrate embedding this heater.

[Claim 11]A thermo couple for temperature detection of an electrode which used a printed type thermo couple more than a couple also [ electrode lead part / of electrode vicinity of said statement or the electrode itself / this /, and this electrode vicinity ] at least, and was formed is put side by side, The lamination type ceramic gas sensor according to any one of claims 1 to

10 controlling polar-zone temperature using the thermo couple electromotive force concerned.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the ceramic gas sensor which detects gas concentration, such as NO<sub>x</sub> in combustion exhaust gases, such as gas in atmosphere, especially a car, HC, and SO<sub>x</sub>.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, all the solid type NO<sub>x</sub> sensors and HC sensor which insert directly and can perform continuation detection attract attention into automobile exhaust, and some research results are reported. In JP,4-142455,A, a detecting electrode and a reference electrode are installed in an ion conductor, and the mixed potential type NO<sub>x</sub> sensor which measures inter-electrode electromotive force in gas to be examined is proposed. Although sensitivity is shown [ this sensor ] to NO or NO<sub>2</sub>, since the sensitivity polarity to NO<sub>2</sub> disagrees with NO, A mutual output cancels and suits in the gas to be examined by which NO and NO<sub>2</sub> live together, and when NO and NO<sub>2</sub> live together, they cannot be detected correctly separately. There is a fault with NO sensitivity small as compared with NO<sub>2</sub> sensitivity and an output small at the time of NO detection. For this reason, the total NO<sub>x</sub> detection cannot be performed with the sensor composition of this as.

[0003]To the problem of this total NO<sub>x</sub> detection, this invention persons provide the building envelope which is open for free passage to a measurement gas atmosphere between zirconia solid electrolytes as that measure, The total NO<sub>x</sub> sensor which gasifies NO in NO<sub>x</sub> or NO<sub>2</sub> single to either, and detects it to it was proposed (the Japanese-Patent-Application-No. No. 85419 [ eight to ] specification, the Japanese-Patent-Application-No. No. 165105 [ eight to ] specification). This carries out lamination sintering of the green sheet, and forms one room or two can rooms or more in a zirconia solid electrolyte, It is a lamination type ceramic gas sensor

of the method which oxidizes NO to reduction or NO<sub>2</sub> by electrochemical oxygen pumping at least in the 1 interior of a room, and detects the single-gasified NOx. Proposing the NOx conversion pump which gave NOx activity to electrochemical oxygen pumping in this lamination sensor (the Japanese-Patent-Application-No. No. 329637 [ nine to ] specification) thereby, NOx conversion ability has improved substantially.

[0004]The printed type embedding thermo couple which, on the other hand, fitted the lamination type ceramic sensor using such a glee sheet apart from this is proposed. For example, the temperature of the electrode itself is detectable with sufficient accuracy by joining \*\*\*\* of a Pt-Rh system printing thermo couple to Pt electrode directly, as proposed on the Japanese-Patent-Application-No. No. 286234 [ nine to ] specifications.

[0005]However, the heating method used conventionally, i.e., a heater and the heater substrate which embedded it, was provided only in one side of the solid electrolyte sensor. In the heater substrate of this one side arrangement, it will have big inclination in heat conduction from a heater, and was easy to produce the unevenness of temperature in the ceramic sensor. A lamination type ceramic sensor is a monotonous type, and when the electrode will be two or more pairs, a heating area increases and it has the problem that setting out of a heater resistance value and temperature control accuracy reservation will become difficult with one heater for bearing heating areas. In the structure which forms an internal vacant room by the method which laminates a green sheet and really sinters a heater substrate and a solid electrolyte. In order to also secure simultaneously the gas-seal nature of joining firmly, without a heater substrate and a solid electrolyte exfoliating, and an internal vacant room, defects, such as a crack, must be eliminated thoroughly. However, with the heater of the conventional one side arrangement, there was a problem which exfoliation between substrates, a crack, curvature, etc. produce at the time of sintering for [ the ] asymmetry structural [ like material ].

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]As mentioned above, in the conventional lamination type ceramic gas sensor, since the heater and the heater substrate which embedded it were only what was provided only in one side of the solid electrolyte sensor, it tended to produce the unevenness of temperature in the ceramic sensor. In a lamination type ceramic sensor, when a heating area increased, since heating areas were borne with one heater, there was a problem that setting out of a heater resistance value and temperature control accuracy reservation will become difficult. With the heater of the conventional one side arrangement, there was a problem of being easy to produce exfoliation between substrates, a crack, curvature, etc. at the time of sintering, for [ the ] asymmetry structural [ like material ].

[0007]This invention solves the problem in the above lamination type ceramic gas sensors, and a technical problem, and provides the new lamination type ceramic gas sensor which enabled an extensive improvement of temperature control performance, the yield improvement

by a sensor manufacturing process, and high-reliability reservation of the sensor.

[0008]

[Means for Solving the Problem]In view of the above technical problems, we solved a technical problem by the following means. Namely, as for this invention, an electrode of a couple is provided on a zirconia solid electrolyte board at least. At least one electrode of this electrode is installed in a building envelope which has a gas inlet which is open for free passage to a gas atmosphere to be examined formed of a ceramic body containing said zirconia solid electrolyte board. In a gas sensor which measures gas concentration to be examined with a size of current which flows into potential difference inter-electrode [ this ] or this inter-electrode one, A lamination type ceramic gas sensor, wherein an embedding heater which heats the gas sensor concerned is really continuously formed in both sides of said internal vacant room is provided. Since it is heated by this more nearly simultaneous than both sides (upper and lower sides) of a sensor plate, a temperature gradient in a board can make it very small, and temperature control nature is improved by leaps and bounds. Of course, there is no restriction in particular in a sensor applied, and even if it is which methods, such as a mixed potential type, a shade electromotive force type, and a demarcation current type, it has a serious application effect.

[0009]Also in it, as a more effective sensor kind of this invention, It is an electromotive force detection type lamination type ceramic gas sensor of structure which one side is a detection pole which has activity in oxygen and gas to be examined simultaneously among the aforementioned electrodes, and an electrode of another side of this electrode is activity only at oxygen, or is the reference pole formed into a duct which leads to the atmosphere. It is more effective that a chemical formula of gas to be examined applies to a lamination type ceramic gas sensor which is nitrogen oxides shown by NO<sub>x</sub> also in it. That is, a mixed potential type sensor is most effectively constituted in this invention. Since the reason has the large temperature dependence of the mixed potential itself, it is because more exact sensor temperature needs to be controlled.

[0010]An electrode of a couple is provided on a zirconia solid electrolyte board at least as sensor structure of this invention applied more effectively, At least one electrode of this electrode is installed in a building envelope which has a gas inlet which is open for free passage to a gas atmosphere to be examined formed of a ceramic body containing said zirconia solid electrolyte board, An electrochemical oxygen-pumping electrode provided on same or another zirconia solid electrolyte board is installed in another internal vacant room connected by said internal vacant room or a gas interconnecting opening, In structure fabricated in a duct which one side of the oxygen-pumping electrode concerned opens for free passage to the atmosphere, On both sides of a duct layer, both sides of an internal vacant room are provided with a lamination type ceramic gas sensor continuously characterized by really providing so that an embedding heater which heats the gas sensor concerned may really

form said duct. In a duct which is open for free passage to the atmosphere in which one side of the aforementioned oxygen-pumping electrode is installed, It is the structure which provided oxygen pumping for NO<sub>x</sub> conversion for changing into single presentation gas of NO or NO<sub>2</sub> electrochemically NO<sub>x</sub> which is gas to be examined, A nitrogen-oxides gas sensor continuously characterized by really providing on both sides of a duct layer at both sides of an internal vacant room so that an embedding heater which heats the gas sensor concerned may really form said duct shows a still more prominent effect. In this sensor structure, a duct for pouring oxygen in the atmosphere into the internal vacant room concerned electrochemically is formed. When not carrying out a diffusion limitation, oxygen supply by this duct is constituted so that that cross-section area may become quite large. Therefore, in heater heating only from one side of a sensor plate, a temperature gradient becomes large further and temperature control becomes difficult. When producing a sensor layered product, the asymmetry of structure becomes still larger, and it becomes much more easy to come out of defects, such as exfoliation at the time of calcination, and a crack. That is, in this sensor structure, these defective generating can also be suppressed by joining a heater substrate symmetrically with both sides of that sensor plate.

[0011]On the other hand, about the heater substrate concerned, this invention is provided with the following composition. That is, it is the more advanced lamination type ceramic gas sensor of this invention to carry out heating control of the polar zone which a heater heating part on the aforementioned whole surface is alike on the other hand, and a certain heater heating part is asymmetrically arranged across a field of an internal vacant room of said statement, and approaches most, respectively independently, respectively. As the heater composition, said heater is a printed type heater embedded between zirconia boards, Structure by which sinter bonding was really carried out via an alumina insulator layer between printed heater concerned and a zirconia board, A heater is a printed type heater embedded between zirconia boards, . Sinter bonding was really carried out to a porosity alumina insulator layer via a substantialia-compacta alumina layer one by one between printed heater concerned and a zirconia board. A heater is a printed type heater electrically embedded between high insulating ceramic substrates more nearly further, When the high insulating board concerned and a zirconia solid electrolyte board with which a sensor electrode part is installed prevent leakage current from a heater by using a heater by which sinter bonding was really carried out, a lamination type ceramic gas sensor of this invention is provided effectively. Leakage current to a solid electrolyte can be made to decrease sharply notably by providing a negative potential charge collector for attracting leakage current in lateral surface of a heater substrate. At least a printed type thermo couple more than a couple as more effective composition of this invention to the aforementioned electrode vicinity. Or a thermo couple for temperature detection of an electrode which used also [ electrode lead part / of the electrode itself / this / and this electrode

vicinity ], and was formed is put side by side, and a controlling-using thermo couple electromotive force concerned-polar-zone temperature lamination type ceramic gas sensor is also provided.

[0012]

[Embodiment of the Invention]The structure of the most fundamental lamination type ceramic gas sensor of this invention is shown in drawing 3 from drawing 1. Drawing 1 is a gas sensor of the method which detects the voltage between the detection pole 2 and the reference pole 3 which were attached to one side of the solid electrolyte substrate 1, and measures gas concentration with the size of this voltage. The substrates 1 with which the electrodes 2 and 3 are being fixed at least in drawing 1 should just be solid electrolytes, such as zirconia. The detection pole 2 is installed in the internal vacant room 4 enclosed by the ceramic body containing said solid electrolyte substrate 1. The gas inlet 5 for gas to be examined to carry out diffusion flow ON of the internal vacant room 4 from measuring atmospheres is formed. The reference pole 3 is an air standard pole arranged in the duct 7 which is thoroughly isolated with this internal vacant room by the septum 6, and passes in the atmosphere. The heater substrate 8 is directly joined so that this internal vacant room and atmospheric duct may be inserted. The heater 9 is embedded at the heater substrate 8, and it is the structure intercepted from the controlled atmosphere.

[0013]In order to produce this sensor structure, the usually following lamination processes are used. For example, other substrates can use the same zirconia solid electrolyte for the above-mentioned solid electrolyte, using the zirconia solid electrolyte which is an oxygen ion conductor. 3-8 mol of yttrias ( $Y_2O_3$ ) are usually added by the zirconia solid electrolyte, and it is used, improving ion conductivity. Using the green sheet of these zirconia solid electrolytes, the sensor structure which has the internal vacant room 4 is calcinated after lamination compression bonding, and is unified. In order to produce the above-mentioned zirconia green sheet, specified quantity combination of yttria and the zirconia is usually carried out, organic binders, such as PVA, and the solvent of those are blended further, a little dispersing agents are added depending on the case, and it fully kneads with a ball mill etc. Thus, sheet forming is performed so that it may become predetermined thickness with a doctor blade method about the made zirconia slurry. It cuts after drying this sheet in the sensor shape to laminate, and print formation of the insulating layers, such as alumina, is carried out using each paste by the electrode, a lead conductor, and necessity. An electrode material does not lose electrode activity at about 1400 \*\* which is the sintering temperature of zirconia, either, but uses the material which does not produce defects, such as exfoliation. With a common oxygen sensor, Pt electrode is used for this electrode by the gas detection in combustion gas. In this case, if the same Pt electrode also as the detection pole 2 of drawing 1 and the reference pole 3 is used, it will become a shade electromotive force type oxygen sensor according to the formula



of Nernst.

[0014]On the other hand, in order to detect NO<sub>x</sub>, materials, such as Pt-Rh (3%) which has activity simultaneously into NO<sub>x</sub> and oxygen, are used for the detection pole 2. What is necessary is to have activity only into oxygen at worst in the reference pole 3, and Pt is usually used. It is the feature that inter-electrode potential difference is not applied to the formula of Nernst in the method by which this detection method is called mixed potential type.

[0015]About the heaters 9 and 9, Pt paste is usually formed in the shape of a heater pattern by screen-stencil. In using a zirconia green sheet for the heater substrates 8 and 8, it prints a heater pattern, after forming alumina insulating paste separately. This is because zirconia causes reduction degradation electrochemically with heater voltage. It is also because a sensor output will change if the current leakage from the heaters 9 and 9 happens and it flows into a sensor electrode. Of course, if contraction suits at the time of the calcination junction to the green sheet of a solid electrolyte, and the other green sheet, it is more preferred to use the high substance of electric insulation for this heater substrate material.

[0016]Thus, when an electrode etc. make it pile up each of each other's sheet by which print formation was carried out and carry out heat crimping on a green sheet, Van Ida in a sheet joins together and a sheet pastes up. Sintering is really made by degreasing this and calcinating at a not less than 1400 °C elevated temperature. The heater substrate 8 conventionally which is joined only the solid electrolyte substrate 1 side in which the electrodes 2 and 3 are formed in drawing 1 at this time in structure. The structure is an upper-and-lower-sides side of drawing 1, since it is unsymmetrical, it is clear that it is easy to produce shrinkage distortion under the influence of the Pt heater material itself, and this invention structure also secures the symmetry.

[0017]The structure of drawing 2 is a structure which has arranged the detection pole 2 and the reference pole 3 simultaneously in said internal vacant room 4. A NO<sub>x</sub> sensor mixed potential type [ other than oxygen detection ] can measure gas concentration with this structure. Even in this case, it is necessary to form in the reference pole 3 by the electrode which is inertness, for example, Pt etc., in addition to oxygen. In drawing 3, potential is applied by an external power, and only oxygen ion is electrochemically discharged toward the anode electrode 11 from the cathode terminal 10 of the internal vacant room 4 which is an oxygen pumping electrode. At this time, if it has a diffused resistor which extracts the gas inlet 5 and in which gas carries out a diffusion limitation, demarcation current will be acquired. The oxygen density in measuring atmospheres is detectable with the size of this demarcation current.

[0018]The sensor structure of drawing 4 is the sensor which divided two more internal vacant rooms of drawing 1 into 4a and 4b, and equipped the plenum chamber with the oxygen pumping 12 and 13 for oxygen density adjustment of an internal vacant room. Between a plenum chamber and an after room, when attaching gas diffusion resistance, the

interconnecting opening 14 is established. When the plenum chamber 4a is formed, oxidation removal of the interference gas in exhaust gas can be carried out, for example. It is the structure which formed the duct separately so that oxygen could be supplied out of the atmosphere, even when there was almost no oxygen into atmosphere. In such a case, it is clear that temperature distribution gets still worse in one side heating from the sensor board side. Even in such a case, if this invention sensor structure shown in drawing 4 using the heaters 9 and 9 is used, temperature control nature will improve extremely.

[0019] Similarly, in the mixed potential type sensor which has arranged the detection pole and the reference pole to the same internal vacant room, drawing 5 divides two more internal vacant rooms into 4a and 4b, and is the oxygen pumping 12 and 13 and the composition of having newly added the atmospheric duct. You may be one chamber structure which was thoroughly open for free passage between each \*\* in which oxygen pumping and a detection pole are formed. Drawing 6 is an example of the air standard type potential detection type sensor installed into the atmospheric duct which established the reference pole in the heater substrate side similarly. Drawing 7 shows the sensor structure in the case of a demarcation current type sensor similarly. In the structure of drawing 6, drawing 8 carries out the additional configuration of the 2nd oxygen pumping so that it may counter with a detection pole. it is made to function as a gas conversion pump which gave activity to this 2nd oxygen pumping to specific gas -- things can be carried out. Anyway, it is clear that such structures' increase of the number of lamination layer sheets and also temperature distribution worsen. It is clear that this invention structure is dramatically effective in these. When the number of lamination layer sheets increases, distortion of sensor structure becomes large and it becomes easy to generate exfoliation by a baking process, and a crack. It cannot be overemphasized by using the means of this invention also in here that these defects can be controlled substantially.

[0020] The sensor structure shown in drawing 9 is sensor structure which consists of a gas sensitive detector part which consists of the detection pole 2 and the reference pole 3 which were established in the internal vacant rooms 4a and 4b, and the oxygen-pumping parts 12 and 13 fixed to the internal vacant room by the atmospheric duct which introduces or exhausts oxygen from the atmosphere. However, the single-sided heating method of the conventional method could not but adjust the roughness and fineness or heater-wires width of the heater pattern, when setting out from which the operating temperature of a detection part and an oxygen-pumping part differs, for example was performed. Therefore, a delicate temperature control and temperature distribution adjustment were difficult. In this invention, also although it is called the electrode in the same sensor by providing heater 9 heating to both sides of a sensor plate, respectively as shown in drawing 9, making the electrode heated most, respectively approach, and arranging, temperature setting becomes possible individually and higher-precision temperature control becomes possible.

[0021]On the other hand, it cannot be said that there is about a possibility that it is inferior conventionally about the influence of the leakage current from a heater since this invention sensor is a structure which uses at least two pairs of heaters. [ no ] It is desirable to carry out the additional configuration of the bilayer insulating-layer structure shown in drawing 10 to this invention as the correspondence policy. That is, the layer which increased most the rate of the air layer which is a high insulating substance by using porosity alumina for the 1st insulating layer that touches a heater is formed. Since the adhesive property with a solid electrolyte plate is bad, the 2nd precise alumina insulating layer is formed only in this porous layer. If constituted from a so-called alumina insulating layer of the two-layer structure, it is possible to reduce the leakage current from a heater further.

[0022]When the leakage current from a heater needs to be reduced more, it is possible by forming the collector layers 15 and 15 shown in drawing 11 in the outside of the heaters 9 and 9. This is because the leakage current can be compulsorily dropped on a ground by installing outside the charge collectors 15 and 15 by which bias was carried out to the heaters 9 and 9 and reverse potential. Of course, since bias potential to the extent that the zirconia solid electrolyte 1 is returned is unnecessary, it can form the charge collectors 15 and 15 in a zirconia plate directly. Although an example is shown below and still more detailed explanation is given below, it cannot be overemphasized that the scope of this invention is not restrained by only this example.

[0023]

[Example](Example 1) The zirconia powder which added 6 mol of yttrias ( $Y_2O_3$ ) was prepared for the solid electrolyte. PVA and an organic solvent were blended with this as an organic binder, and it put into the pot with a little dispersing agents, and kneaded with the ball mill for 50 hours. Thus, after applying the produced zirconia slurry to deaerator, sheet forming was performed so that it might become predetermined thickness with a doctor blade method. After drying this, the green sheet was cut so that it might be considered as the structure of drawing 8. The internal vacant room parts 4a and 4b performed window opening on the sheet 1. The lead conductor and the electrode were applied by the alumina insulating layer, and Pt heater pattern was applied to the sheet 8 for zirconia heaters by screen-stencil again at the cut sheet for zirconia sensors, respectively. In order to form an internal vacant room, the window opening part was filled up with the sheet of the sublimability substance at the time of green sheet lamination. Warm water medium-voltage arrival was performed so that isotropic pressure might be applied in warm water in these. It degreased at 600 °C among the atmosphere, this was calcinated at 1400 °C as it is, and the sensor sample A was produced. On the other hand, in order to compare with this invention structure, the sample B which does not form the upper surface heater substrate of drawing 8 was produced simultaneously. The sample appearance yield situation after calcinating to Table 1 is compared. As for this invention structure, it is

clearly clear that there are improvement in the yield by sensor production and by extension, an effect prominent after a sensor secures [ reliability ].

[0024]

[Table 1]

サンプル構造	基板剥離	クラック発生	異常戻り	正常品	外観歩留
A	0	0	0	32	100%
B	5	2	19	5	16%

[0025](Example 2) The normal article of the sample A produced in Example 1 and the sample B was taken out, and the sensor temperature controlling performance was compared. The samples A and B were set to the evaluation furnace at which 100 \*\* warm air is flowing, respectively, and temperature up of the warm air temperature was rapidly carried out to 300 \*\* from 100 \*\*. Sample temperature was made to control by a feedback circuit with the printing thermo couple really formed in the polar zone at this time, so that it is uniformly heated by 600 \*\* with a self-heater. At this time, the printing thermo couple output (temperature reduced property) of the polar-zone temperature change was monitored. A result is shown in drawing 12. From now on, it will be clear that the direction of the sensor structure of this invention is excellent in temperature flattery nature so that clearly.

[0026](Example 3) The sensor of the structure shown in drawing 8 like Example 1 was produced. However, about the heater substrate part, the insulating layer which consists of the two-layer structure shown in drawing 10 was formed between Pt heater and the zirconia sheet. The porosity alumina layer blended and kneaded alumina powder with a mean particle diameter of 0.5 micrometer, the organic binder, and the organic solvent in not less than 99.99% of purity at the specified quantity, and was taken as printing paste. As an object for precise alumina layers, alumina powder with a mean particle diameter of 0.15 micrometer, the organic binder, and the organic solvent were blended and kneaded in not less than 99.99% of purity at the specified quantity, and it was considered as printing paste. Heater voltage was impressed so that it might become 600 \*\* with a self-heating heater about this sample. Heater voltage was changed and the heater leakage current which flows between the ground of the heater power supply at this time and a detection pole was measured. In order to compare insulation with this heater substrate, comparison sample C which excepted the porosity alumina layer in drawing 10 was also produced, and heater leakage current was measured on the same conditions. A measurement comparison result is shown in drawing 13. It turns out that the insulation of the heater substrate which has bilayer discontinuous construction clearly from here is high.

[0027](Example 4) With the insulating-layer composition of comparison sample C used in Example 3, the charge collector 15 by Pt printing was formed in the lateral surface of the

zirconia solid electrolyte board 1 under which a heater is laid. The constant voltage was impressed in order to give negative potential to this charge collector 15, as furthermore shown in drawing 11. The relation of the charge collector potential and heater leakage current which were measured in this state is shown in drawing 14. Heater impressed electromotive force was 6.2V, and sensor operating temperature was 600 \*\*. Charge collector potential was changed by 0 - -0.8V. Making the charge collector 15 into ground potential (0V) so that drawing 14 may show can also reduce leakage current considerably. Leakage current can be thoroughly made into zero by setting charge collector potential as heater potential and reverse potential.

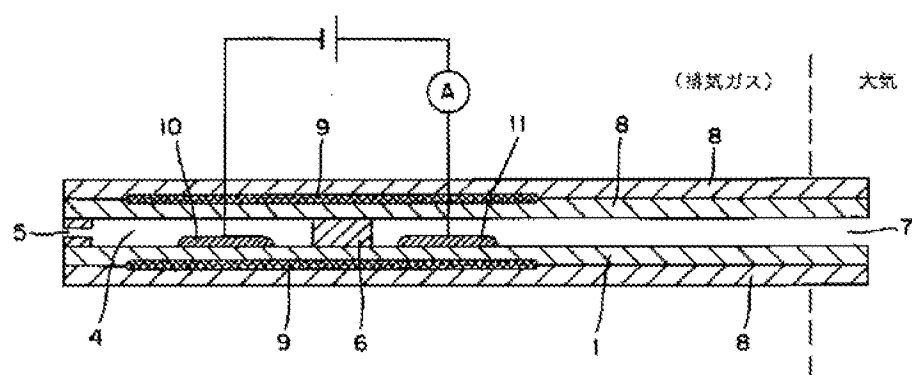
[0028]

[Effect of the Invention]In the structure of a lamination type ceramic gas sensor, and its manufacturing process, it is clear that this invention's there are the following operations and an effect. That is, since it has a source of heating to both sides of a multilayer-structure object plate with an internal vacant room, quick heat responsibility is acquired. Since a heater (substrate) is constituted symmetrically, defects, such as exfoliation of a substrate and a crack, can be lost in the process of carrying out lamination sintering of the green sheet, and the improvement of the yield and the reliability of a product can be improved substantially. These can demonstrate a remarkable effect, if the number of laminations increases. In the composition of this invention, by [ which put side by side a new bilayer insulating-layer structure or charge collector ] impressing reverse potential with a heater to a charge collector further, the leakage current from a heater can be reduced substantially and the reliability of a sensor can be improved.

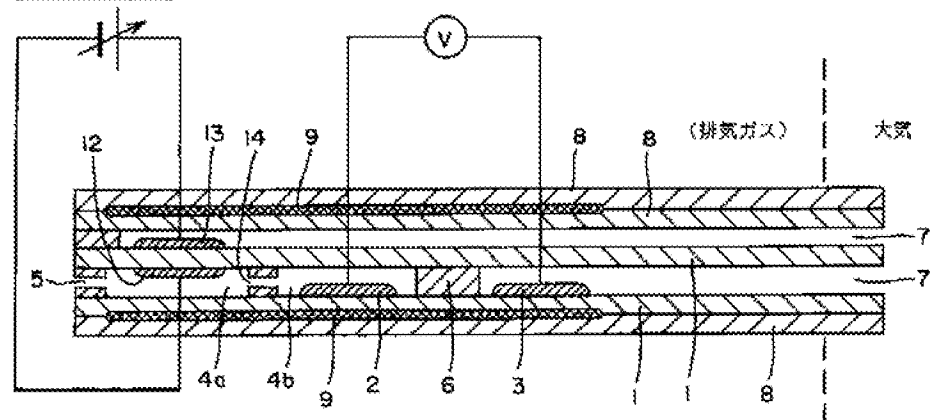
---

[Translation done.]

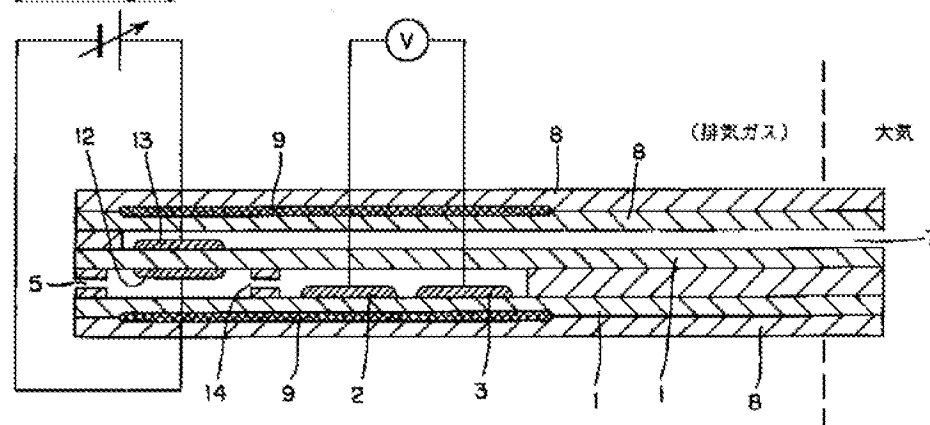




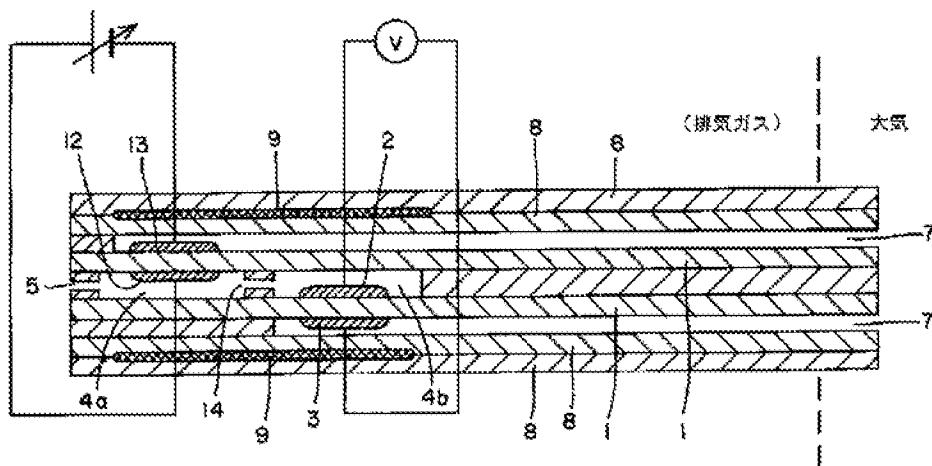
[Drawing 4]



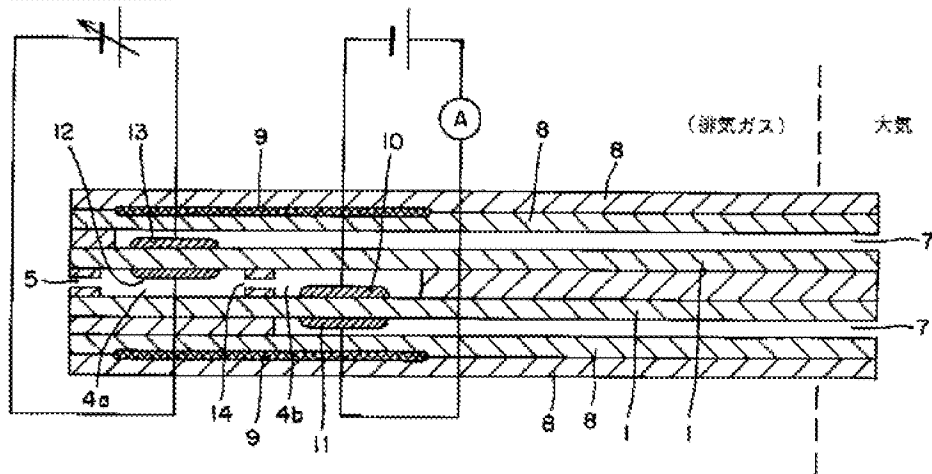
[Drawing 5]



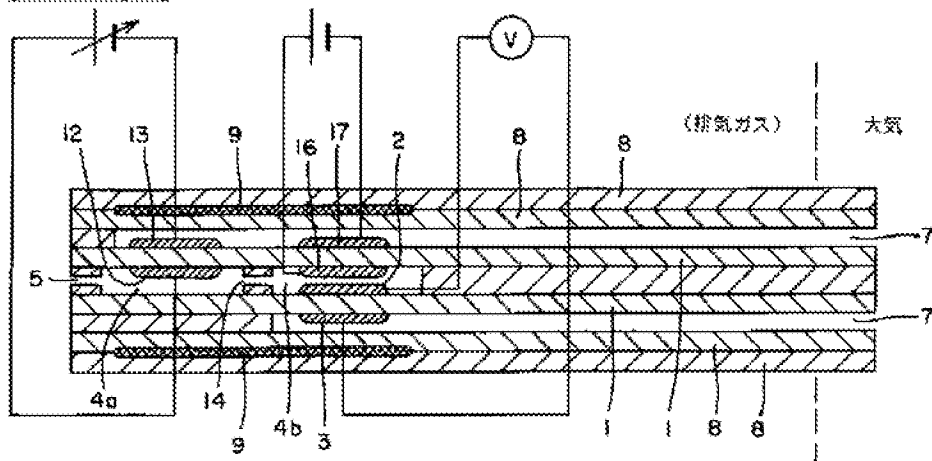
[Drawing 6]



[Drawing 7]

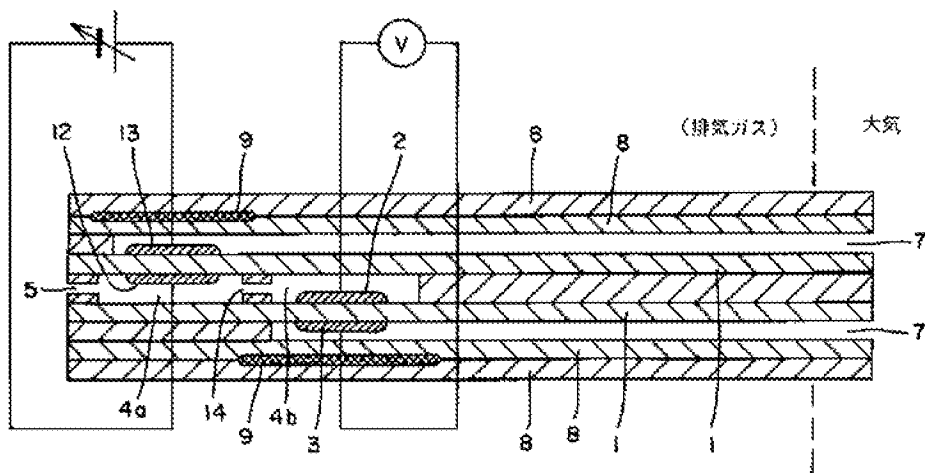


[Drawing 8]

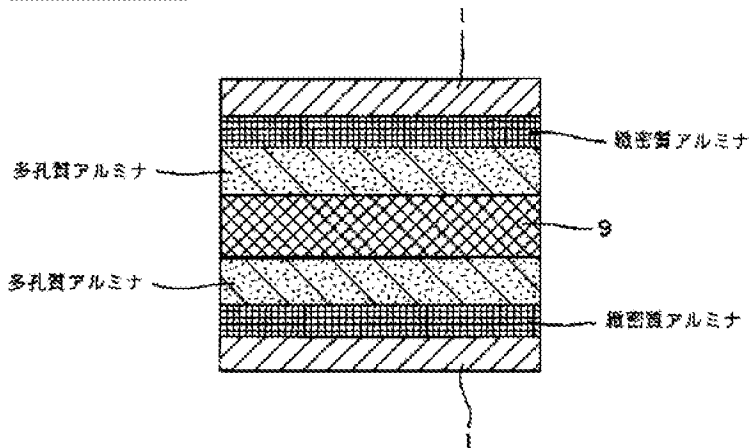


[Drawing 9]

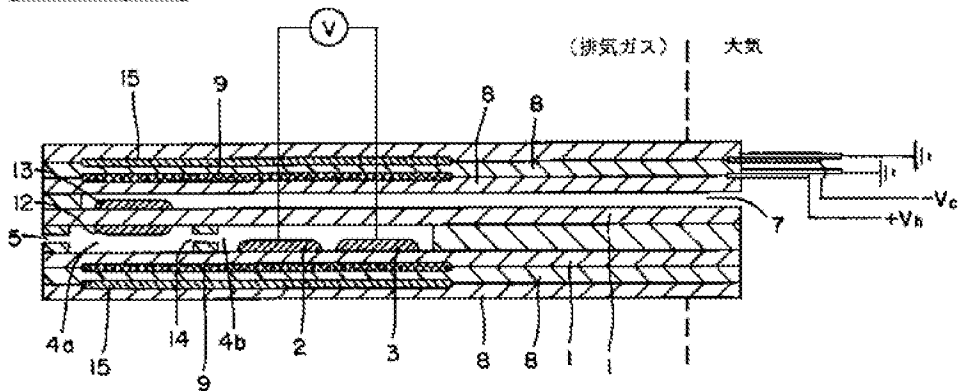




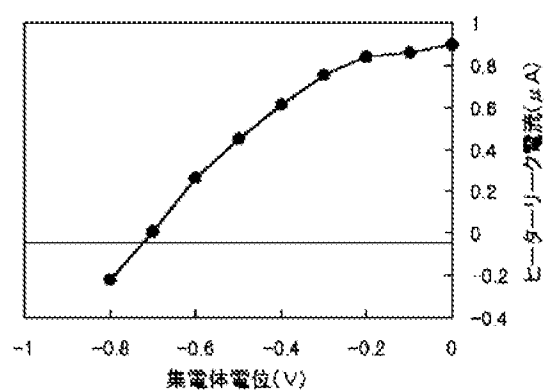
[Drawing 10]



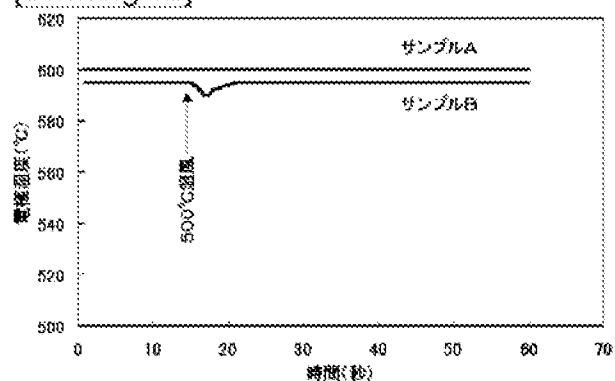
[Drawing 11]



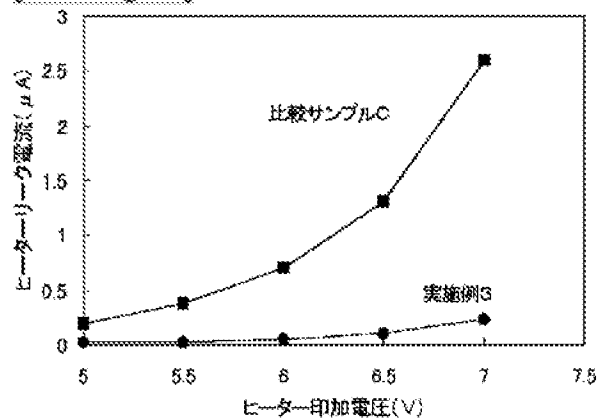
[Drawing 14]



[Drawing 12]



[Drawing 13]



[Translation done.]